

*COPIA OFICIAL  
CONVENIO DE PARIS  
- LISBOA 1958 -*

REPUBLICA ARGENTINA



*Ministerio de Economía  
y Obras y Servicios Públicos  
Instituto Nacional de la Propiedad Industrial*

**CERTIFICADO DE DEPOSITO**

ACTA N° P 03 01 02080

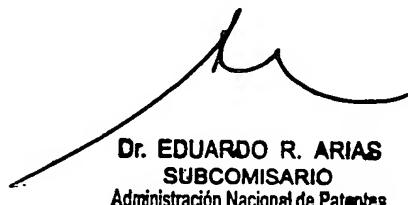
El Comisario de la Administración Nacional de Patentes, certifica que con fecha 11 de JUNIO de 2003 se presentó a nombre de SPINLOCK S.R.L. con domicilio en CORDOBA, REPUBLICA ARGENTINA (AR).

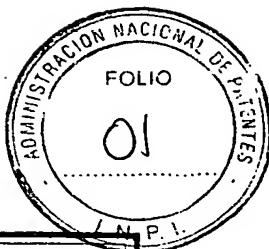
una solicitud de Patente de Invención relativa a: "UN METODO, ELEMENTOS SENSORES Y UNA DISPOSICION PARA LA DETECCION Y/O ANALISIS DE COMPUESTOS QUE PRESENTEN, SIMULTANEAMENTE, RESONANCIA CUADRUPOLAR NUCLEAR Y RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR O DOBLE RESONANCIA CUADRUPOLAR NUCLEAR"

cuya descripción y dibujos adjuntos son copia fiel de la documentación depositada en el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial.

Se certifica que lo anexado a continuación en fojas NOVENTA Y CINCO es copia fiel de los registros de la Administración Nacional de Patentes de la República Argentina de los documentos de la solicitud de Patentes de Invención precedentemente identificada.

A PEDIDO DEL SOLICITANTE Y DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO EN LA CONVENCION DE PARIS (LISBOA 1958), APROBADO POR LEY 17.011, EXPIDO LA PRESENTE CONSTANCIA DE DEPOSITO EN BUENOS AIRES, REPUBLICA ARGENTINA, A LOS NUEVE DIAS DEL MES DE OCTUBRE DE 2003.

  
Dr. EDUARDO R. ARIAS  
SUBCOMISARIO  
Administración Nacional de Patentes



# MEMORIA DESCRIPTIVA DE LA PATENTE DE INVENCION

## SOBRE:

"UN MÉTODO, ELEMENTOS SENSORES Y UNA DISPOSICIÓN PARA LA DETECCIÓN Y/O ANÁLISIS DE COMPUESTOS QUE PRESENTEN, SIMULTÁNEAMENTE, RESONANCIA CUADRUPOLAR NUCLEAR Y RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR O DOBLE RESONANCIA CUADRUPOLAR NUCLEAR"

## SOLICITADO POR:

SPINLOCK S.R.L.

## CON DOMICILIO EN:

(ARGENTINA)

POR EL PLAZO DE ..... VEINTE AÑOS



2

El presente invento está relacionado con un método, con elementos sensores, y con una disposición para la detección y/o análisis de compuestos que presenten simultáneamente resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, o doble resonancia cuadrupolar nuclear. Más específicamente, dicho método está relacionado con la detección y/o análisis de compuestos, particularmente explosivos, alcaloides, etc., localizados en diferentes tipos de contenedores, en particular equipajes, envíos postales, etc.

La resonancia cuadrupolar nuclear (RCN), es la respuesta de un determinado compuesto que contiene algún núcleo cuadrupolar, a un pulso de alta frecuencia aplicado "en resonancia". La aplicación específica es detectar explosivos y otras sustancias prohibidas ocultas en equipajes y bultos, los cuales poseen al presente dificultades para su localización. El aparato se presenta, preferentemente, en dos versiones: una para equipajes de mano, es decir en maletines, bolsos, carteras, etc., y la otra para equipajes de mayor tamaño, como por ejemplo, aquellos que son usualmente transportados en las bodegas de aviones.

La técnica de resonancia cuadrupolar es absolutamente inocua para el medio ambiente, para el equipaje y para las personas, ya que involucra la irradiación del equipaje con ondas de radio de muy larga longitud de onda, o de baja frecuencia (del orden de algunos MHz), junto a la aplicación simultánea de pulsos de campo magnético de algunas decenas de Gauss, aún menores que aquellos que se aplican en la conocida técnica de imágenes por resonancia



magnética (MRI). La técnica es de aplicación directa, no requiriendo de preparación previa alguna de los objetos a inspeccionar. El método implica inspecciones de rutina muy rápidas. Típicamente, toma uno o dos segundos verificar la existencia de explosivos en un equipaje o en bultos transportados, sin necesidad de abrirlos, ni que posean contacto alguno con herramientas mecánicas y/o de palpación. No se utilizan radiaciones ionizantes, lo cual evita cualquier peligro sobre equipajes y personas. La detección es unívoca y cada aparato es totalmente computarizado, logrando así facilidad en su operación, sin requerir personal capacitado a tal efecto que deba tomar decisiones subjetivas.

La resonancia cuadrupolar nuclear (RCN), es una técnica espectroscópica, utilizada frecuentemente para análisis químicos y físicos de materiales no metálicos. La respuesta generada por la resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) es característica de las propiedades magnéticas y eléctricas de los núcleos resonantes. El fenómeno de la resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) sólo puede ocurrir en algunos átomos (cuyos núcleos tengan momento cuadrupolar no nulo, es decir con espín  $I > 1/2$ ), y suele ser fácilmente observable cuando los mismos forman parte de materiales cristalinos ó amorfos. De manera que, por ejemplo, todos los explosivos que contengan cloro y/o nitrógeno son potencialmente accesibles a la detección por medio de esta técnica.

Las señales de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) del nitrógeno



en RDX y otros explosivos (ver por ejemplo: V.S. Grechishkin, "NQR device for detecting plastic explosives Mines and Drugs", Applied Physics, Vol. A55, pp. 505-507 (1992)) ya han sido observadas con una sensibilidad suficiente como para formar la base de un detector posible de ser utilizado para investigar tanto bolsos de viaje como paquetes postales cerrados, portadores personales, etc. El fenómeno de resonancia en sustancias nitrogenadas se observa principalmente en el rango de las alta frecuencias, es decir que la detección de los explosivos se realiza por medio de ondas de radio, convenientemente acondicionadas con dispositivos electrónicos especiales. Cada compuesto químico que compone la sustancia explosiva puede poseer una o más frecuencias de resonancia que son generalmente únicas y lo distinguen de los demás compuestos presentes en la naturaleza.

Las propiedades eléctricas y magnéticas de los núcleos atómicos son las que dan lugar al fenómeno de la resonancia cuadrupolar nuclear (RCN). Los núcleos que tienen distribuciones de carga eléctrica esféricamente no simétrica poseen momento cuadrupolar eléctrico. Otra propiedad nuclear es la de poseer momento magnético, el cual es también llamado espín nuclear. La resonancia cuadrupolar nuclear se origina en la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el (gradiente de) campo eléctrico originado por las cargas eléctricas vecinas al núcleo.



Para decirlo de una manera gráfica, aunque no rigurosa: cuando un núcleo cuadrupolar experimenta un gradiente de campo eléctrico proveniente del entorno atómico, ocurre como si diferentes partes del núcleo experimentaran un torque que los hacen precesar (rotar) alrededor de la dirección del eje de máxima variación (gradiente) del campo eléctrico en la posición del núcleo cuadrupolar. Este movimiento de precesión “arrastra” al momento magnético nuclear. Si se somete temporalmente a la muestra a un campo magnético oscilante, en sintonía con esta precesión, se puede lograr modificar la orientación del momento magnético nuclear respecto de la dirección del gradiente de campo eléctrico. Tal campo magnético oscilante se logra simplemente colocando la muestra u objeto a detectar cerca de una antena conectada a un generador de radio frecuencia durante un intervalo de tiempo conveniente (típicamente del orden de los microsegundos) que se denomina “pulso de radio frecuencia”. Una vez finalizado el pulso, la magnetización de la muestra, que precesa con la frecuencia de resonancia cuadrupolar, produce una señal detectable llamada “señal de inducción por decaimiento libre” que se suele denominar con la sigla FID (“Free Induction Decay”).

La frecuencia de precesión mencionada depende de dos parámetros:

- en primer lugar es proporcional al momento cuadrupolar  $P$  del núcleo, el cual está a su vez relacionado con la distribución de carga eléctrica



interna de dicho núcleo cuadrupolar. El parámetro  $P$  es cero para los casos en que la distribución de cargas del núcleo tiene simetría esférica, es positivo cuando la distribución de cargas es elongada a lo largo del eje principal, y negativo cuando es achataada respecto de dicho eje. Las propiedades de simetría del núcleo imponen que una condición necesaria para que el núcleo tenga  $P$  distinto de cero, que el número cuántico de espín (ó número cuántico magnético) tenga un valor mayor que un medio:  $I > 1/2$ ; y

- en segundo lugar, la frecuencia es gobernada por la componente principal del gradiente de campo eléctrico,  $q$ .

Por ejemplo, para un grupo de núcleos de spin  $I=3/2$ , la frecuencia de resonancia en ausencia de un campo magnético externo viene dada por:  $\nu = e^2 q P / 4h$ , siendo  $h$  la constante de Planck y  $e$  la carga del electrón. Para el caso de núcleos con spin  $I= 1$ , se observan hasta tres frecuencias de resonancias, a saber:  $\nu_{+-} = (3e^2 q P / 4h)(1 +/- \eta/3)$  y  $\nu_o = (e^2 q P / 2h) \eta$ , donde  $\eta$  se denomina parámetro de asimetría del gradiente de campo eléctrico.

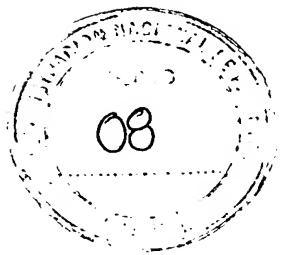
Con estas definiciones se pretende mostrar que el valor de la frecuencia de resonancia, el cual se puede medir con gran precisión en cualquier experimento de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) es una magnitud característica de la molécula que contiene al núcleo resonante, tal como "una huella digital". Existen en la naturaleza muchos núcleos cuadrupolares diferentes.



Aquellos comúnmente presentes en los explosivos, son el nitrógeno, el cloro, el sodio, el potasio, etc. Todos estos núcleos se detectan rutinariamente en los espectrómetros de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) para uso en investigación científica, y de manera similar también lo son para los explosivos. Es posible inspeccionar, por ejemplo, la presencia de diferentes explosivos, ajustando el detector a la(s) frecuencia(s) característica(s) de dicha molécula, la cual debe ser bien conocida de antemano.

Son varios los dispositivos que se han inventado utilizando la resonancia cuadrupolar pura para detectar diferentes compuestos o sustancias prohibidas. El término "pura" se refiere aquí a la no inclusión de un campo magnético externo, conocido también como "campo magnético Zeeman".

En general los compuestos son sólidos cristalinos que poseen la característica de que el tiempo de decaimiento de la señal de inducción por decaimiento libre (FID) y la forma de la línea de resonancia nuclear de un grupo de núcleos de espines A están determinados principalmente por el acoplamiento de sus momentos magnéticos con los momentos magnéticos de otro grupo de núcleos de espines diferentes B. En estos casos el acoplamiento entre los mismos espines A puede despreciarse, y en consecuencia la pérdida de coherencia en la fase de precesión de los espines A se debe a fluctuaciones de los campos magnéticos locales generados por los núcleos B, los cuales ocupan posiciones



cercanas en la red cristalina o en la propia molécula. En un trabajo anterior Herzog y Hahn (B. Herzog y E.L. Hahn, Phys. Rev. 103, 148 (1956)), demostraron que aplicando un campo magnético débil  $H_0$  (del orden de algunos Gauss), e irradiando continuamente con un campo magnético oscilante  $H_2$  a los protones en la condición de resonancia, dicho acoplamiento puede ser destruido. Dado que el tiempo de decaimiento de la coherencia transversal de los núcleos cuadrupolares se debe casi exclusivamente a las fluctuaciones de los campos locales producidos por los protones, la doble irradiación de los protones promedia estos campos a cero, conduciendo a un notable incremento del tiempo de decaimiento de la magnetización del grupo de núcleos de espines A.

La explicación física es que el ancho de línea de los espines A sufre un marcado angostamiento si la velocidad de reorientación externamente forzada de los espines B es lo suficientemente grande como para que el valor medio del campo local producido en el grupo de núcleos de espines A se reduzca a valores pequeños. Este promedio es similar al efecto conocido como "motional narrowing" en líquidos, al "line narrowing" obtenido al rotar mecánicamente muestras líquidas en un campo magnético externo no uniforme, y también al "spinning" o rotación mecánica de sólidos, para angostar la línea de Resonancia magnética nuclear (RMN) ensanchada por los campos magnéticos locales. Para que la rotación mecánica sea efectiva, la velocidad de rotación debe exceder el

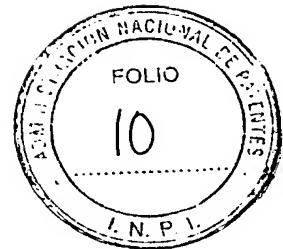


ensanchamiento en frecuencias de Larmor producido por las inhomogeneidades de campo. Similarmente, el angostamiento de línea debido a la doble resonancia en sólidos, requiere que la velocidad de reorientación de los espines B exceda el ensanchamiento mínimo en frecuencias de Larmor de los espines A, que existe en ausencia de doble resonancia. En el experimento de doble resonancia, el tiempo de decaimiento de la envolvente de los ecos de espín de los espines A, denominado  $T_2$ , crece o decrece dependiendo de una combinación de efectos:

- 1) acoplamientos internos entre los espines A (acoplamiento homonuclear); y
- 2) acoplamiento entre los espines A y B (acoplamiento heteronuclear).

Para un campo magnético oscilante  $H_2$  de intensidad adecuada, y que cumple con la condición de resonancia para los espines B en el campo magnético débil  $H_0$ , el tiempo de decaimiento de la envolvente de los ecos  $T_2$  se alarga hasta el límite máximo teórico impuesto por el tiempo de decaimiento longitudinal  $T_1$ , o en su defecto por el tiempo de decaimiento  $T_2$  de los espines A, según cual sea menor.

El presente invento contribuye a resolver el problema de la detección de por ejemplo, explosivos plásticos, los cuales no pueden ser detectados con facilidad a partir de las técnicas convencionales de inspección,



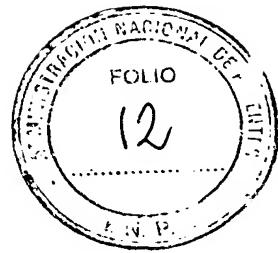
como es el caso de las basadas en aparatos de rayos X; ó bien respecto de aquellas que utilizan medios más sofisticados a partir de trazas del material explosivo que pudieran haber quedado "contaminando" la superficie externa del equipaje. En referencia a la primera técnica, el invento corre con una ventaja adicional por ser totalmente automático, es decir independiente de la habilidad del operador para interpretar imágenes de relativamente bajo contraste. Respecto de la segunda metodología, la principal ventaja del presente invento es su rapidez y seguridad para inspeccionar el equipaje.

El invento preferentemente se relaciona con la detección de compuestos que pudieran estar localizados tanto fuera del volumen del detector, como es para el caso del dispositivo detector del tipo "superficial", como dentro del volumen del mismo, es decir, para el caso de los que llamamos "detectores volumétricos". En ninguna de las dos situaciones expresadas es necesario invadir el volumen interno del equipaje u objeto que se inspecciona. Es por ello que, para ambos tipos de detectores -volumétricos y superficiales-, denominamos al método propuesto como de "detección remota". Aunque esta definición no es completamente exhaustiva, el método de detección remota se refiere a la situación en la cual el objeto o compuesto a detectar se encuentra alojado fuera del plano físico que ocupa el dispositivo de excitación/detección del detector, a menudo a una distancia que puede ser comparable con las dimensiones del



detector. Para el caso de los detectores superficiales, el método de detección puede ser denominado de "un lado", es decir, que detecta al compuesto u objeto buscado desde un lado del equipaje que lo contiene. Aunque la utilización de este dispositivo implica necesariamente una disminución en la sensibilidad, y por lo tanto en el volumen mínimo de compuesto posible de detectar, dicho dispositivo permite localizar más fácilmente la posición del compuesto dentro del volumen del equipaje que la contiene. Para el caso de los detectores volumétricos, tal como se acaba de expresar, los mismos poseen un menor umbral mínimo de detección para el compuesto a detectar. Sin embargo, ambos diseños son complementarios, siendo posible utilizar un detector volumétrico en la primera etapa, o detección de rutina, y luego localizar la posición exacta del explosivo por medio de un detector superficial. De aquí en más nos referiremos a los detectores volumétricos, siendo posible extender su utilización meramente cambiando el diseño del dispositivo de detección por otro superficial.

La doble resonancia, que de aquí en mas la llamaremos DOR (del inglés: DOuble Resonance) se aplica en la siguiente manera: mientras la resonancia cuadrupolar de los espines A se observa directamente mediante, por ejemplo, ecos de espín, los espines B son simultáneamente irradiados con onda continua o pulsos, a su frecuencia de resonancia magnética, la cual es necesariamente diferente de la de los espines A, y esta determinada por  $\gamma H_o$ ,



siendo  $\gamma$  el factor de acoplamiento giromagnético de los núcleos. Las fluctuaciones de campo local se promedian debido a una forzada reorientación de los espines B, afectando el tiempo de decaimiento de la coherencia transversal de los espines A. En esta situación la señal de los espines A es un indicador de la resonancia de B. Si el acoplamiento entre espines A y B es suficientemente fuerte, la DOR se detecta fácilmente. Este tipo de resonancia fue propuesta en la literatura para ser utilizada con el objeto de estudiar este tipo de acoplamiento (B. Herzog y E.L. Hahn, Phys. Rev. 103, 148 (1956)). El método de la doble resonancia permite también encontrar frecuencias de resonancia del grupo de núcleos de espines B, las cuales pueden resultar extremadamente bajas; y además también es posible medir sus formas de línea.

La amplitud del eco de espín de los núcleos A (resonancia cuadrupolar nuclear del  $^{14}\text{N}$  o  $^{35}\text{Cl}$  o  $^{37}\text{Cl}$ ), aumenta exponencialmente a medida que disminuye el tiempo entre pulsos  $\tau$  de  $\pi/2$  y de  $\pi$ ; siendo la relación señal-ruido, y por lo tanto la sensibilidad del detector, el parámetro a mejorar. El tiempo  $\tau$  se puede disminuir en una cantidad limitada, ya que en la práctica una vez finalizado el pulso de radio frecuencia aparece un tiempo muerto (llamado justamente tiempo muerto del espectrómetro) que enmascara a la señal del eco. Al aumentar el tiempo de decaimiento espín-espín  $T_2$  de los espines A, a causa de la resonancia de los espines B, lo que se logra es que para el menor  $\tau$  posible (o



permitido por la electrónica del espectrómetro) aumente considerablemente el eco de espín, justamente del grupo de núcleos de espines A.

El método de DOR ha sido aprovechado para codificar la densidad espacial de núcleos transformándose así en un método de imágenes de sólidos, denominada DRI, tal como lo describen J. Perlo y otros (J. Perlo, F. Casanova, H. Robert y D.J. Pusiol, "Solid state proton imaging detected by quadrupole resonance", *J. Magn. Reson.*, 150, 1 (2001). En ese trabajo se detallan el método para obtener las condiciones óptimas entre el valor de un campo magnético estático débil  $H_o$  y un campo magnético de baja frecuencia  $H_2$ , y la aplicación a un compuesto en particular.

Es conocido que un campo magnético débil  $H_o$  aplicado a compuestos policristalinos durante el período de detección de la señal cuadrupolar, ensancha fuertemente a la línea de resonancia, y al mismo tiempo se pierde la información contenida en el espectro. Este fenómeno se discute en detalle en el trabajo de E. Rommel, P. Nickel, R. Kimmich, and D. Pusiol, "NQR Imaging", *J. Magn. Reson.* 91, 630 (1990) y en las referencias citadas por sus autores. Es decir, que en la práctica estamos ante un doble efecto: por una parte la inclusión de la doble resonancia induce una fuerte disminución en el decaimiento de la magnetización transversal, mejorando notablemente la relación señal-ruido de la señal; y por la otra, en aquellos casos en que los espines B deban



ser desacoplados del núcleo cuadrupolar para poder ser observados por Resonancia magnética nuclear (RMN) (como lo es en el caso de protones), la línea se ensancha produciendo una pérdida en la misma relación señal-ruido.

Es de hacer notar que, tal como se refieren Herzog y Hahn en su trabajo original, la resonancia de los espines B no se limita únicamente a la resonancia magnética nuclear de los protones, sino que puede ser extendida a la resonancia magnética nuclear (RMN) de flúor, fósforo, etc.; o a la resonancia cuadrupolar de grupos de núcleos que poseen constante de acoplamiento cuadrupolar pequeña. En este último caso tendríamos que la DOR ocurriría entre grupos de núcleos cuadrupolares, siendo innecesaria la aplicación del campo magnético estático débil  $H_o$ . Sobre este tema se volverá más adelante.

En este invento proponemos aplicar en forma de pulsos el campo magnético  $H_o$ . La idea básica y principal es la de lograr dos efectos de manera simultánea:

- 1) una mejor relación señal-ruido por aplicación de DOR, y
- 2) permitir la digitalización de la señal cuadrupolar de los espines

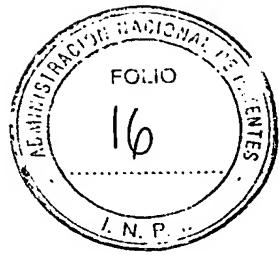
A en la condición de resonancia cuadrupolar nuclear pura o, lo que es lo mismo, sin la aplicación de ningún campo magnético externo.

Es decir, que encendemos el campo magnético  $H_o$  (el cual juntamente con el campo de baja frecuencia  $H_2$  generan la resonancia magnética



sobre los espines B), en coincidencia con el primer pulso de alta frecuencia de  $\pi/2$  del campo  $H_1$ , siendo este último aplicado en la condición de resonancia cuadrupolar sobre los espines A en una secuencia, preferentemente, de espín-eco (es decir que logramos alcanzar la condición de DOR), y lo apagamos justamente cuando el eco de la señal de resonancia cuadrupolar de los mismos espines A detectada llega a su máxima intensidad, momento en el cual comienza la digitalización y suma de las señales detectadas. Durante este procedimiento el campo de baja frecuencia  $H_2$  debe permanecer encendido. A esta secuencia de eventos la llamaremos de aquí en más PUDOR, sigla que la construimos del idiomas Inglés: PUlsed DOuble Resonance. Una vez finalizada la digitalización y suma de dichas señales detectadas, se repite la secuencia de encendido/apagado de  $H_0$  hasta obtener una relación señal-ruido adecuada para la detección y/o análisis del compuesto. Una vez obtenida dicha adecuada relación señal-ruido, se emitirá una señal de alarma en caso de detección positiva, o se procederá con la detección y/o análisis del siguiente compuesto en el caso de detección negativa.

De no lograrse una relación señal-ruido adecuada antes de la relajación efectiva de la señal cuadrupolar de los espines A; se deberá proceder a una secuencia adicional de detección y/o análisis que consiste en almacenar las señales obtenidas; esperar hasta que dicho grupo de espines A relaje hasta alcanzar su equilibrio térmico con la red; iniciar una nueva secuencia de

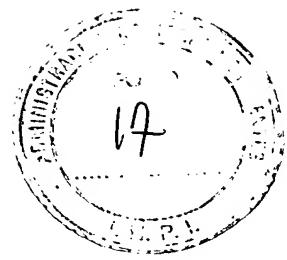


encendido/apagado de  $H_o$ , y promediar las nuevas señales obtenidas con las previamente almacenadas. Esta secuencia adicional se deberá llevar a cabo tantas veces como sea necesario, hasta lograr una relación señal-ruido adecuada para la detección y/o análisis del compuesto.

Una vez lograda dicha relación señal-ruido, se emitirá dicha señal de alarma en el caso de detección positiva o se procederá con la detección y/o análisis del siguiente compuesto u objeto en el caso de detección negativa.

Deseamos destacar que la definición de alta y baja frecuencia de excitación asociadas a los campos magnéticos  $H_1$  y  $H_2$  cuya aplicación se define sobre el grupo de núcleos de espines A (resonancia cuadrupolar nuclear) y el grupo de núcleos de espines B (resonancia magnética nuclear) respectivamente, significa que el campo  $H_1$  oscila en una frecuencia mayor a la del campo  $H_2$ . Generalmente, el campo  $H_1$  está en el orden de los Mhz, mientras que el campo  $H_2$  está en el orden de unas decenas o cientos de KHz. Sin embargo más adelante se explicará la situación particular de algunos compuestos cuya característica de resonancia cuadrupolar requiere que el campo  $H_1$  oscile en una frecuencia del orden de unos pocos Mhz. Además, la asignación de grupos de núcleos de espines A y B se lleva a cabo de manera que dicho grupo de núcleos de espines A es aquél que posee la mejor señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura.

Este procedimiento no se limita únicamente a combinar PUDOR



con la secuencia de espín-eco, sino que se extiende a todas las secuencias de pulsos conocidas, ya sean éstas compuestas por pulsos simples como por pulsos compuestos. Para ser más precisos, agruparemos a dichas secuencias de pulsos como “estacionarias” y como “no estacionarias”. Dentro del grupo de las “estacionarias” se encuentran, por ejemplo:

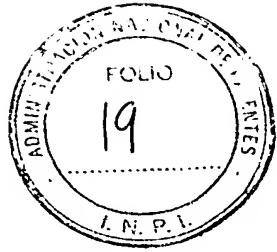
i) la secuencia de precesión libre de estado estacionario o SSFP (“Steady State Free Precession”), la cual consiste en irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de  $\pi/2$  sobre los espines A y digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos. En este caso el pulso de campo  $H_0$  comienza en coincidencia con cada pulso de  $\pi/2$  del campo  $H_1$  y finaliza a un tiempo convenientemente elegido entre los pulsos sucesivos de  $\pi/2$ ; y

ii) la secuencia denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia ó SORC (“Strong Off Resonant Comb”) (ver por ejemplo V.S. Grechishkin, Appl. Phys. A58, 63-65 (1994), o G.V. Mozjuokhine, “The frequency offset effects of NQR of spin  $I=1$  for remote detection”, Z. Naturforschung, vol. 57a, pp. 297-303 (2002)), que es una variante de la SSFP, en la cual la señal cuadrupolar se excita y se detecta en la condición de fuera de resonancia. Esta secuencia aplica pulsos compuestos de diferentes amplitudes y fases, cuyas amplitudes  $\alpha$  y  $\beta$ , están equiespaciadas en el tiempo. Nuevamente



aquí la señal de detección se construye sumando digitalmente varios cientos o miles de señales de Resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) que suceden a cada pulso compuesto de la secuencia SORC, combinando simultáneamente la doble irradiación y los pulsos del campo magnético  $H_0$  en el semiperíodo que abarca los pulsos de excitación del campo magnético de alta frecuencia  $H_1$ , y parte del período de evolución libre entre los pulsos de alta frecuencia, al mismo tiempo que permanece prendida la irradiación con un campo magnético de baja frecuencia  $H_2$ .

En el grupo de secuencias “no estacionarias” se encuentran aquellas que mantienen a la señal del eco de Resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo (denominado “ $T_2$  efectivo”), mayor al decaimiento  $T_2$  de la secuencia de pulsos de Carr y Purcell. Estas son las de espín-eco por enganche del espín, o más conocida por su nombre en inglés “Spin Lock Spin Echo” o SLSE, y la de Carr, Purcell, Meiboom y Gill o CPMG. Una descripción práctica de las mismas puede ser consultada en el libro cuyo autor es R. Kimmich, “NMR–Tomography, Diffusometry Relaxometry”, Springer (1997). La técnica de SLSE consiste en aplicar al compuesto a detectar un primer pulso de alta frecuencia de amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de  $90^\circ$  y con una fase de  $0^\circ$  para el generador de señal sintetizado. Luego de que transcurre un tiempo  $\tau$ , se aplica un segundo pulso de alta



frecuencia, ahora del doble de duración ó que reorienta la muestra en  $180^\circ$  y con fase a  $90^\circ$  respecto de la del primer pulso. Exactamente a un mismo período  $\tau$ , desde que finalizó el segundo pulso de alta frecuencia aparece el eco de espín. Más tarde se aplica otro pulso de  $180^\circ$  y con fase  $90^\circ$  apareciendo el segundo eco de amplitud algo menor que el primero, más tarde se aplica un tercer pulso de alta frecuencia, y aparece el tercer eco -siempre de amplitud ligeramente menor que su precedente-, y así sucesivamente hasta colectar n ecos (típicamente cientos o miles de ellos). Lo que denominamos "señal de detección" es la colección de las amplitudes de todos los ecos digitalizados y sumados entre sí. En muchos casos prácticos es posible reemplazar tanto al primero como al segundo pulso de alta frecuencia por medio de los denominados "pulsos compuestos" (ver Agreev, et al, "Composite pulses in nuclear quadrupole resonance", Molecular Physics, vol. 83, pp. 193-220 (1994)), con el propósito de aumentar considerablemente la eficiencia de la detección.

En el caso particular de la presente invención, se divulga una variante de la tres secuencias antedichas para pulsos estacionarios y no estacionarios, de aplicación tanto a la condición de doble resonancia DOR o doble resonancia pulsada PUDOR, que se obtiene a partir de la aplicación de un procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia, al cual denominamos TONROF ("Transmission ON resonance-Reception OFF



resonance") a dichas secuencias estacionarias y no estacionarias arriba expuestas, que describiremos más adelante.

La idea básica de estas secuencias de pulsos es obtener el máximo número posible de señales para promediar, sin tener que esperar el lapso necesario para que el grupo de núcleos de espines A se relaje hasta alcanzar nuevamente el equilibrio térmico con la red, antes de repetir el experimento. El período necesario para alcanzar dicho equilibrio térmico es típicamente de al menos 5 veces el tiempo de relajación longitudinal  $T_1$  de los espines A. En todos los casos es posible reemplazar los pulsos de  $\pi$  y de  $\pi/2$  por trenes de pulsos múltiples, los cuales sirven para mejorar la sensibilidad y las condiciones en las cuales se alcanza la resonancia. Al respecto, se menciona como referencia a G.V. Mozjoukhine. Z. Naturforschung, 57 a, 297-303 (2002):

Es entonces objeto de la presente invención un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A capaces de resonar cuadrupolarmente; y un grupo de núcleos de espines B, capaces de resonar magnéticamente, en donde dicho método comprende:

a) aplicar un primer campo magnético  $H_1$  sobre dicho grupo de núcleos de espines A, oscilando dicho campo  $H_1$  en la frecuencia de resonancia



cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético  $H_o$  el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante  $H_1$ ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético  $H_2$  que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dicho grupo de núcleos de espines B en dicho campo magnético  $H_o$ ;

- b) apagar dicho segundo campo magnético  $H_o$  cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A es máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;
- c) digitalizar y sumar las señales detectadas mientras  $H_o$  está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para  $H_1$ ;
- d) encender nuevamente el campo magnético  $H_o$ , una vez finalizada la etapa de digitalización;
- e) repetir las etapas b) a d) hasta obtener la relación señal-ruido adecuada para detectar dicho compuesto; y
- f) emitir una señal de alarma en el caso de detección positiva o proceder con la detección y/o análisis del siguiente compuesto en el caso de señal



negativa.

Aún otro objeto es un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan doble resonancia cuadrupolar.

Aún otro objeto son elementos sensores para la detección y/o análisis de compuestos que presenten resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, o que presenten doble resonancia cuadrupolar nuclear.

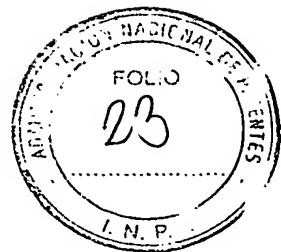
Aún otro objeto es una disposición que utiliza los elementos y los circuitos sensores para la detección y/o análisis de compuestos que presenten resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, o que presenten doble resonancia cuadrupolar nuclear.

La invención será mejor comprendida a partir de las figuras, que a continuación se detallan:

La Figura 1 muestra:

- a) una señal del eco por resonancia cuadrupolar pura del  $^{35}\text{Cl}$  en el paradichlorobenceno o  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  y;
- b) una señal del eco del  $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  en doble resonancia, es decir Resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) del  $^{35}\text{Cl}$  y resonancia magnética de los protones ( $^1\text{H}$ ).

La Figura 2A ilustra el eco de espín de la parte b de la Figura 1, adquirido en presencia de un campo magnético constante en el tiempo de 20 G.



La Figura 2B ilustra el eco de la Figura 2A, pero cortando el campo magnético constante en el tiempo de 20 G, en el punto de detección máxima, aumentando así el tiempo de decaimiento y disminuyendo el volumen mínimo de compuesto a detectar y/o analizar.

La Figura 3 ilustra un circuito generador del campo magnético pulsado  $H_o$  conectado a una bobina solenoidal.

Las Figuras 4A y 4B muestran distintas bobinas del tipo jaula de pájaros del arte previo.

La Figura 4C muestra un circuito de acoplamiento aplicado a la bobina de la Figura 4A.

La Figura 5A muestra un primer ejemplo de realización de un elemento sensor de la presente invención.

La Figura 5B ilustra un segundo ejemplo de realización de un elemento sensor de la presente invención.

La Figura 5C ilustra un tercer ejemplo de realización de un elemento sensor de la presente invención.

La Figura 6 ilustra un diagrama en bloques del aparato de transmisión/detección que incluye a un elemento sensor de la invención.

La Figura 7 ilustra una disposición que incluye a un elemento sensor.



La parte a) de la Figura 1 ilustra la señal del eco por resonancia cuadrupolar de un compuesto como el paradiclorobenceno o  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , en la secuencia  $\pi/2-\pi$  para una separación entre pulsos  $\tau=0.8$  ms., para una situación de resonancia cuadrupolar nuclear pura del  $^{35}\text{Cl}$ .

La parte b) de la Figura 1 ilustra una señal de eco en condición de doble resonancia; es decir resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) del  $^{35}\text{Cl}$  por acción de un campo magnético de alta frecuencia  $H_1$ , y resonancia magnética nuclear de los protones  $^1\text{H}$ . La condición de resonancia magnética nuclear de los protones se logra con un campo estático débil (llamado campo Zeeman)  $H_0=21$  Gauss y un campo oscilante  $H_2=8$  Gauss con una frecuencia de oscilación de 90 KHz (J. Perlo, Trabajo Final de la Licenciatura en Física, Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba (2000)).

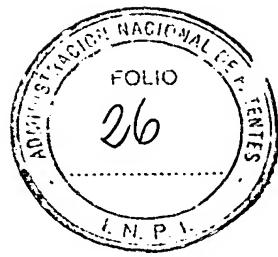
En la Figura 2A se muestra con más detalle la señal de espín-eco de la señal cuadrupolar de la parte b) de la Figura 1, es decir a partir de la secuencia DOR, con ya una fuerte ganancia respecto de la señal que se obtendría por resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura.

La Figura 2B ilustra la misma señal de espín-eco de la Figura 2A pero apagando el campo magnético  $H_0$  exactamente al tiempo en el que dicha señal detectada es máxima, es decir aplicando la secuencia PUDOR. En comparación con la Figura 2A se observa que ahora el eco crece en un tiempo



relativamente corto (el mismo tiempo que tarda en crecer en la Figura 2A), y que al apagar el campo magnético  $H_o$  justo cuando el eco es máximo, el eco decrece muy lentamente con el tiempo ya que en este caso la magnetización evoluciona libremente en la condición de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura. La transformada de Fourier de la segunda mitad del eco posee un contenido espectral más puro que en el caso de DOR. Es decir que con el apagado del campo  $H_o$  al momento de máximo eco, se logra disminuir el efecto de ensanchamiento de la línea de resonancia durante el período de la detección. En consecuencia se disminuye notablemente el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar, y al mismo tiempo se aumenta la sensibilidad del detector.

La evolución oscilante de la amplitud del eco que es observada en la Figura 2B se debe a que se incluyó en la detección el procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF). Este procedimiento consiste en irradiar al grupo de núcleos de espines A con un campo  $H_1$  ajustado a su frecuencia de resonancia. Para ello se programa, previamente, la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance"). Posteriormente, al comienzo de la etapa de detección, se cambia la frecuencia de dicho sintetizador SDD por medio de un pulso de comando proveniente de un



programador de pulsos. A continuación la señal es digitalizada por medio de un conversor analógico/digital, a una frecuencia fijada externamente, por ejemplo del orden de 10 a 100 kHz fuera de la condición de resonancia ("off resonance"), según sea más conveniente.

Por medio de la técnica TONROF se obtienen dos efectos simultáneos:

a) como la relación señal-ruido aumenta con la frecuencia de la señal digitalizada, y como el umbral de detectabilidad de menor cantidad de compuesto es proporcional a la menor amplitud de señal que puede separarse del ruido, un aumento en la relación señal-ruido implica directamente una disminución en el volumen de compuesto a detectar y/o analizar; y

b) al aumentarse el contenido en frecuencia de la señal digitalizada, el ruido de línea base y/o de interferencia en la señal cuadrupolar producida por el apagado del campo magnético débil  $H_o$ , se pueden filtrar fácilmente, por ejemplo por medio de un filtro digital.

Esta técnica, conforme a lo manifestado anteriormente, se aplica en la presente invención tanto para la doble resonancia, DOR, como para la doble resonancia pulsada, PUDOR, en combinación con los grupos de secuencias estacionarias y no estacionarias, descriptos previamente.

El tiempo de corte de  $H_o$ , va desde los 10  $\mu s$  a los 100  $\mu s$ , siendo



preferentemente de  $10 \mu s$ , es controlado por un circuito de MOSFET's como se observa en la Figura 3, que describiremos más adelante. Para reducir dicho tiempo de corte de  $H_o$ , también se puede utilizar un circuito con llaves electrónicas GTO tal como el que se describe en C.R. Rodriguez, "Estudio de la dinámica lenta y la estructura en cristales líquidos liotrópicos miscelares mediante la RMN", Tesis Doctoral, Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba (2000).

La bobina que genere el campo magnético débil  $H_o$  puede poseer cualquiera de las geometrías generalmente utilizadas: de Maxwell, solenoidal, elipsoidal, lateral ("saddle"), superficial, etc. Se diseña de manera que posea dos características:

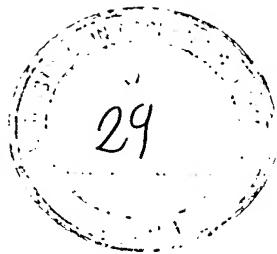
- 1) que el campo magnético  $H_o$  sea uniforme en el volumen que ocupa el compuesto a detectar y/o analizar; y
- 2) que la inductancia sea la menor posible, de manera de disminuir el tiempo de encendido y apagado del campo  $H_o$  a valores también adecuados. En el caso de la resonancia magnética nuclear (RMN) del grupo de núcleos de espines B, la uniformidad requerida en el campo magnético,  $\Delta H_o / H_o$ , se calcula a partir del ancho de banda  $\Delta\omega$  de la resonancia de los espines B y el ancho de la banda de excitación  $\Delta\omega_2$  definida por  $H_2(t)$ . El ancho de banda de la resonancia de los espines B,  $\Delta\omega$ , es una característica del compuesto a detectar, y a los fines



prácticos y obviando efectos de dinámica molecular, puede expresarse en términos del campo magnético como  $\Delta\omega=\gamma\Delta H$ , donde  $\Delta H$  se refiere principalmente a los campos locales sensados por los protones en la molécula del compuesto que se busca detectar, siendo  $\gamma$  el factor de acoplamiento giromagnético. Para lograr la máxima eficiencia de la doble resonancia, se necesita excitar en resonancia a todos los protones presentes en el volumen que ocupa el compuesto que se quiere detectar, por lo tanto es razonable requerir que la máxima variación del campo  $\Delta H_o$  sea menor o del orden de la dispersión en los campos locales  $\Delta H$ , y que el ancho de banda  $\Delta\omega_2=\gamma\Delta H_2$  cumpla con la condición de excitación máxima, es decir  $\Delta\omega_2>\Delta\omega_o, \Delta\omega$ .

Otro requerimiento sobre el campo magnético débil  $H_o$  es su estabilidad temporal. Ésta debe controlarse de tal manera que el ancho de banda de dicho campo  $\Delta\omega_o=\gamma\Delta H_o(t)$  no salga del rango impuesto por  $\Delta\omega_2$  durante todo el período de aplicación del campo.

Para cumplir con este propósito se pueden utilizar bobinas en configuración de Helmholtz, construidas por dos conjuntos de  $N$  espiras separadas a una distancia igual a su radio, aunque en general, dependiendo del ancho de banda de la resonancia magnética nuclear (RMN) de los protones del compuesto a detectar, el diámetro de cada conjunto será de varias veces el diámetro del volumen que ocupa el compuesto a detectar y/o analizar.



Con el objeto de disminuir el volumen de la bobina que genere  $H_o$ , se ha desarrollado una bobina solenoidal con el ancho y el paso de las espiras variables a lo largo del eje de simetría de la misma, el cual se encuentra a lo largo del túnel de inspección. La relación entre ancho y el paso de la hélice se ha calculado siguiendo el método propuesto por E. Rommel, K. Mischker, G. Osswald, K. H. Schweikert and F. Noack, J. Magn. Reson. 70, 219 (1986). Por ejemplo, una bobina solenoidal de 70 cm de longitud, para un túnel de inspección de equipajes de 60 cm de diámetro libre, se construye sobre al menos una forma cilíndrica sobre la que es depositada una cinta helicoidal de cobre, manteniéndose la separación entre espiras reducida a una distancia menor a 0,5 mm. Otras configuraciones que mejoren el tiempo de corte del campo magnético, y/o la homogeneidad espacial en el volumen útil para la inspección, serán también posibles y estarán al alcance del técnico del oficio de nivel medio.

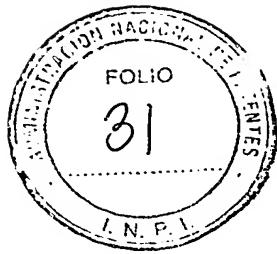
Esta bobina debe también blindarse respecto de las demás que componen el sensor. El blindaje se realiza de manera que el desacople electromagnético entre las bobinas atenúe suficientemente al campo eléctrico, pero no al campo magnético en el volumen que ocupa el compuesto a detectar y/o analizar. El blindaje posee la geometría adecuada para evitar la generación de corrientes parásitas cuyo efecto disminuye el factor de calidad  $Q$  de la(s) bobina(s) de alta y baja frecuencia que generan los campos magnéticos oscilantes



$H_1$  y  $H_2$  respectivamente. Para lograr este efecto se realizan cortes de geometría adecuada en la película metálica del blindaje, como por ejemplo en forma de barras, círculos, etc.; o bien la bobina generadora de  $H_0$  puede construirse en geometría "auto-blindada", la cual puede ser, entre otras geometrías, bi-planar (ver D. Tomasi, E.C. Caparelli, H. Panepucci and B. Foerster, "Fast optimization of a Biplanar Gradient Coil Set", Journal of Magnetic Resonance, 140, 325 (1999), E.C. Caparelli, D. Tomasi and H. Panepucci, "Shielded biplanar Gradient Coil Design", Journal of Magnetic Resonance Imaging, 9, 725 (1999)).

Como ejemplo preferido de realización, no limitativo, de la presente invención, se ilustra en la Figura 3, una primer bobina del tipo solenoidal 1, con el ancho y el paso de las espiras variables a lo largo del eje de simetría de la misma, rodeada interiormente por un blindaje interno 2 que se construye a partir de al menos una plancha, preferentemente cilíndrica de material epoxy con depósito de una película de cobre, sobre la que se han construido bastones de película de cobre co-lineales con el eje de dicha bobina solenoidal 1, unidos eléctricamente a tierra por uno de sus extremos. Como se verá más adelante, para el caso particular de compuestos que presentan únicamente doble resonancia cuadrupolar nuclear, la bobina solenoidal 1 y el blindaje interno 2 no serán necesarios.

Un blindaje externo 3, de construcción similar al interno 2, sirve

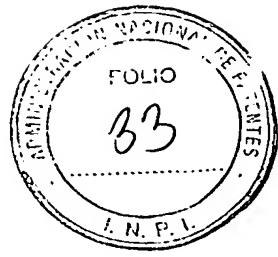


para aislar al conjunto sensor de la polución electromagnética externa. Entre el blindaje interno 2 y el volumen libre del túnel que es atravesado por el equipaje, están dispuestas una segunda bobina 4, la cual genera un campo magnético oscilante en el rango de alta frecuencia  $H_1$ , y una tercera bobina 4', la cual genera un campo magnético oscilante en el rango de baja frecuencia  $H_2$ . Esta definición de alta y baja frecuencia aplicada a DOR y a PUDOR es sólo para significar, por ejemplo, que la primera se encuentra en el rango de los Megahertz (resonancia cuadrupolar nuclear), y la segunda en el rango de las decenas o cientos de Kilonertz (resonancia magnética nuclear en presencia de un campo magnético débil  $H_0$ ). Puede darse el caso que ambas señales se encuentren en el rango de los Mhz). Un filtro pasa-bajos 5, conectado a uno de los extremos de dicha primer bobina solenoidal 1, evita la introducción de interferencias entre las bobinas de alta 4 y de baja frecuencia 4'. La potencia eléctrica se entrega por medio de una primera fuente de alimentación  $V_1$ , la cual está convenientemente protegida de contracorrientes, preferentemente por un diodo  $D_1$ . El otro de los extremos de dicha bobina solenoidal 1, está conectado a un circuito regulado 16' que es un regulador proporcional que controla a la corriente que circula en una cadena de MOSFET's 10 (por ejemplo BUZ48), cuya actuación en el tiempo está comandada por un primer pulso de comando del campo 6, proveniente de un circuito programador de pulsos 44 (ver Figura 7). La intensidad de corriente es



controlada por un dispositivo de control de  $H_o$  7. Este dispositivo de control de  $H_o$  7, sensa la corriente en una resistencia 8 conectada en paralelo a dicha cadena de MOSFET's 10 y, mediante un integrador-derivador proporcional (PID), comanda a un controlador ("driver") compuesto por transistores 9 (por ejemplo BC-546), para entregar la corriente adecuada de comando a dicha cadena de MOSFET's 10.

Un circuito de encendido 16 conformado por un par de diodos  $D_2$  y  $D_3$ , un capacitor C, una segunda fuente de alimentación  $V_2$  y el Tiristor GTO 11, provee la energía extra al momento de conectar la corriente en la bobina solenoidal 1, con el propósito de disminuir el tiempo de conexión. La energía provista por la fuente de alimentación  $V_2$  se almacena en el capacitor C. Los diodos  $D_2$  y  $D_3$  cumplen funciones de protección hacia las contracorrientes que se generan al prender y apagar la corriente que genera el campo magnético débil  $H_o$ . Un segundo pulso de comando 12, que de ahora en más denominaremos "pulso corto" 12, proveniente del circuito programador de pulsos 44 (ver Figura 7), comanda a dicho Tiristor GTO 11 por medio de otro controlador 11'. El pulso corto 12 ocurre inmediatamente antes de que comience el pulso de comando del campo 6, conectando al capacitor C con el circuito de la bobina solenoidal 1 que genera el campo magnético  $H_o$ , y así entregar a la bobina solenoidal 1, toda la energía acumulada en dicho capacitor C. La tensión en  $V_2$



es regulada hasta obtener la intensidad de  $H_o$  deseada. Es conveniente destacar que el circuito regulado 16', puede ser reemplazado por una llave compuesta por un tiristor y su respectivo controlador; los cuales actúan simplemente como una llave de prendido/apagado, tal como se detalla en la Tesis Doctoral de C.R. Rodriguez referida mas arriba. Este circuito es más simple y fácil de implementar, aunque requiere de un excelente control sobre la fuente de alimentación  $V_1$  para lograr la estabilidad en el campo  $H_o$  necesaria para los experimentos. Dependerá de los parámetros característicos de cada aplicación en particular la implementación de uno u otro circuito.

Las Figuras 4A y 4B ilustran dos modelos de bobinas jaula de pájaros 18 del arte previo. La bobina 18 ilustrada en la Figura 4A tiene sus espiras metálicas E conectadas en serie por medio de capacitores  $C_1$ , siendo esta configuración denominada pasa-bajos ("low-pass"), y genera campos magnéticos oscilantes circularmente polarizados en el rango de la baja frecuencia. Cuando el campo magnético variable en el tiempo posee polarización circular puede también visualizarse como un campo magnético rotante con módulo, o intensidad constante.

Asimismo, la bobina 18 de la Figura 4B tiene sus espiras metálicas E conectadas en paralelo por medio de capacitores  $C_2$ , y, comparativamente con la Figura 4A, genera campos magnéticos en el rango de la alta frecuencia. A esta

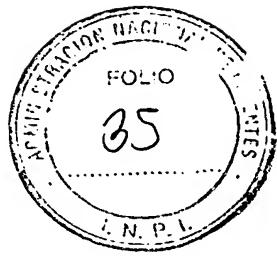


configuración se la denomina pasa-altos ("high-pass").

En ambos casos, los acoplos con los circuitos de excitación y de detección se realizan inductivamente, tal como se detalla en el estado del arte previo y como se ilustra en la Figura 4C, donde se ilustra la bobina jaula de pájaros 18 de la Figura 4A acoplada por inducción mutua a dos bobinas de inducción 60-61 que responden a una misma frecuencia de excitación, ubicadas en cuadratura, y cuyo circuito de acople 62 con el trasmisor-receptor se encuentra ilustrado a su derecha.

Los elementos sensores que a continuación se describirán comprenden un número de bobinas capaces de generar dichos tres campos  $H_o$ ,  $H_1$ , y  $H_2$ . Más específicamente y a los efectos de reducir el volumen de dicho elemento sensor, un primer ejemplo de realización de dicho elemento sensor comprenderá una bobina para generar dicho campo  $H_o$ , y otra bobina denominada jaula de pájaros, para generar simultáneamente, dichos campos  $H_1$  y  $H_2$ . Un segundo ejemplo de realización de dicho elemento sensor comprenderá bobinas de Helmholtz para generar dicho campo  $H_o$  y una bobina solenoidal para generar, simultáneamente, dichos campos  $H_1$  y  $H_2$ .

Por otro lado la ubicación en el espacio de las distintas bobinas verifica lo que se denomina "factor de llenado", es decir que la bobina responsable de la generación del campo de alta frecuencia  $H_1$  que afecta al grupo



de núcleos de espines A, debe estar lo más cerca posible del volumen del compuesto a detectar y/o analizar. Este es un tema ya conocido en el arte, razón por la cual no profundizaremos su discusión. Por esta razón, en el primer ejemplo de realización del elemento sensor, dicha bobina jaula de pájaros está rodeada por dicha bobina solenoidal; y en el segundo ejemplo de realización dicha bobina solenoidal está rodeada por las bobinas de Helmholtz.

La Figura 5A ilustra un elemento sensor que comprende una bobina solenoidal 1 que rodea a una bobina jaula de pájaros 18. La estructura de y los circuitos asociados a, dicha bobina solenoidal 1 son, preferiblemente, aquellos mencionados al describir la Figura 3. La bobina jaula de pájaros 18, por otra parte, se comporta simultáneamente, como filtro pasa-bajos para las bajas frecuencias, y como filtro pasa-altos para las altas frecuencias. Dicha bobina jaula de pájaros 18 está constituida por una serie de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores  $C_1$ , y en paralelo por medio capacitores  $C_2$ . En paralelo con los capacitores  $C_1$ , se conectan circuitos acopladores multi-banda, AMB, constituidos por circuitos  $L_3C_3$  sintonizados con dichos capacitores  $C_1$ . Si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en el orden de la baja frecuencia, los capacitores  $C_2$  poseen una capacitancia tal que a esa frecuencia presentan un cortocircuito, y dicha bobina 18 se comporta como la de la Figura 4A. Por el contrario si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está



en el orden de la alta frecuencia, los capacidores  $C_1$  con la ayuda de  $C_3$  y  $L_3$  se ponen en cortocircuito, y dicha bobina 18 se comporta como en la Figura 4B. Dichas dos corrientes de alta y baja frecuencia, circulan simultáneamente por dicha bobina 18. El técnico del oficio de nivel medio podrá determinar los valores de  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  y  $L_3$  conforme a las características de resonancia requeridas, que estarán determinadas por el tipo de compuesto que se desea detectar y/o analizar. Bobinas de alta frecuencia 63-64 y de baja frecuencia 65-66 ubicadas en cuadratura, están acopladas por inducción mutua a dicha bobina jaula de pájaros 18.

Dichas bobinas de inducción 63-66 sintonizan dicha bobina jaula de pájaros 18 con las respectivas frecuencias de resonancia de los espines A y B, y adaptan su impedancia respecto a un circuito de acople y filtros 20. A dicho circuito de acople y filtros 20 llegan las señales de excitación de alta frecuencia 21 y la de baja frecuencia 22, provenientes de los generadores respectivos. A su vez, las salidas de dicho circuito de acople y filtros 20, dirigen por un lado, la señal proveniente del receptor Rx 23, y por otro lado las señales de excitación de alta y baja frecuencia 24-25, desfasadas en  $90^\circ$ , a las bobinas de alta 63-64 y baja 65-66 frecuencia respectivamente.

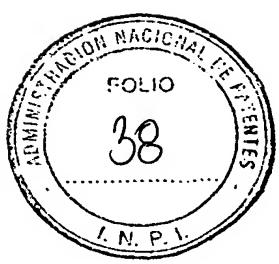
Al mencionar que las señales de excitación están desfasadas en  $90^\circ$  se quiere significar que por cada par de bobinas de inducción de alta o baja



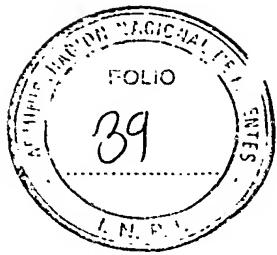
frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada  $90^\circ$  con respecto a la señal de excitación que llega a la otra. También, el hecho de que las bobinas estén en cuadratura, significa que para cada par de bobinas de alta y baja frecuencia, una de las bobinas está ubicada a  $90^\circ$  respecto de la otra como lo indica la Figura 4C.

En aquellos casos en los que la frecuencia de excitación de los espines A se encuentre en el rango de unos pocos Megahertz, tal como ocurre con la resonancia cuadrupolar del nitrógeno  $^{14}\text{N}$ , el cálculo de los capacitores en la configuración pasa-altos arroja valores de difícil obtención comercial, razón por la cual es necesario adoptar la configuración pasa-bajos en la bobina jaula de pájaros, como se ilustra en la Figura 4A. La bobina jaula de pájaros descripta a continuación cumple con esta condición.

En la Figura 5B se ilustra una bobina jaula de pájaros 18, que también será rodeada por una bobina solenoidal 1 (no ilustrada) como en el caso de la Figura 5A, adaptada para tener en cuenta la condición de baja frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, previamente expuesto. En tal sentido, los capacitores  $C_3$  que conectan en serie a las distintas espiras E, se calculan para que dicha bobina sintonice mediante  $H_1$ , en la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, que estará en el orden de unos pocos MHz. En paralelo con cada capacitor  $C_3$  se conectan circuitos acopladores



multi-banda AMB, que para el presente caso comprenden un elemento por choque de alta frecuencia  $L_{ch}$ , el cual se comporta como una alta impedancia para la frecuencia de resonancia de los espines A, y como un cortocircuito para la frecuencia de resonancia de los espines B. Por otro lado, los capacitores  $C_4$  se calculan a la inversa, es decir de modo tal que se comporten como un cortocircuito a la frecuencia de resonancia de los espines A, y con una alta impedancia a la menor frecuencia de resonancia de los espines B. De este modo para señales inducidas a la frecuencia de resonancia de los espines A, la bobina jaula de pájaros 18 se comporta en la configuración pasa-bajos (Figura 4A). Para excitar al grupo de núcleos de espines B se genera un campo magnético  $H_2$  de manera asimilable al principio del campo rotante de un motor eléctrico. Un micro-controlador 69 (o en su defecto un procesador digital de señales, u otro dispositivo similar) genera pulsos secuenciales de corriente que son transmitidos a cada una de las espiras E por medio de un conjunto de controladores 70, llaves MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', estando los controladores 70 conectados a la salida de dicho micro-controlador 69, los filtros pasa-bajos 71' conectados a cada una de las espiras E de un extremo de dicha bobina 18, y las llaves MOSFET's conectadas entre dichos controladores 70 y dichos filtros pasa-bajos 71'. Es decir que introducimos un circuito anti-resonante que actúa como multiplexor el cual permite a la bobina jaula de pájaros 18 operar a una



frecuencia para  $H_2$  del orden de decenas o centenas de KHz. Más específicamente, el conjunto formado por dicho micro-controlador 69, controladores 70, cadena de MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', se comporta como un circuito de acople y filtros de baja frecuencia similar al circuito de acople y filtros 20 de la Figura 5 A, pero en este caso el mismo es de acople directo y no inductivo sobre dicha bobina jaula de pájaros 18.

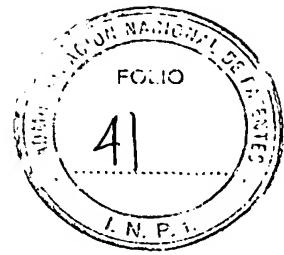
Se prevé además otro circuito de acople y filtros de alta frecuencia 67 para la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, el cual está conectado a un transmisor Tx y a un receptor Rx y a un par de bobinas 65-66, ubicadas en cuadratura, y acopladas por inducción mutua a dicha bobina jaula de pájaros 18. Dichas bobinas 65-66 son excitadas por señales de excitación de alta frecuencia desfasadas en 90°.

La bobina jaula de pájaros 18 posee la ventaja de generar campos circularmente polarizados, lo cual permite, en compuestos policristalinos, colectar las señales provenientes de cristales orientados en todas las direcciones respecto del eje de la bobina 18, originando así una mejor relación señal-ruido; y consecuentemente un aumento en la sensibilidad del detector. Por el contrario, el factor de calidad Q disminuye notablemente respecto de aquél que se puede obtener en bobinas de construcción solenoidal. Este efecto genera, en comparación con las bobinas solenoidales, un empeoramiento en la relación



señal-ruido (Y.K. Lee, H. Robert, D.K. Lathrop, "Circular Polarization Excitation and Detection in NQR", Journal of Magnetic Resonance, 148, 355 (2001)). Por otro lado un valor alto de Q produce un "tiempo muerto" del espectrómetro sensiblemente superior, el cual si no es adecuadamente controlado por un circuito del tipo "Q-damper" puede generar una relación señal-ruido de menor calidad que la producida por una bobina jaula de pájaros con Q menor. Es decir que dependiendo de la tecnología electrónica disponible y de las características de las muestras a detectar, puede ser más conveniente reemplazar la bobina jaula de pájaros 18, por una bobina solenoidal 72 como la descripta a continuación.

La Figura 5C ilustra una bobina solenoidal 72 con doble generación de campos oscilante  $H_1$  y  $H_2$ . Dicha bobina 72 es construida con espiras de ancho y de paso variables con el propósito de obtener campos homogéneos (ver A.F. Privalov, S.V. Dvinskikh y H.-M. Vieth, "Coil Design for Large-Volume High- $B_1$  Homogeneity for Solid-State NMR Applications", Journal of Magnetic Resonance, A 123, 157-160 (1996)). En este caso el eje de la bobina 72 coincide con el eje del túnel por el que circula el compuesto a detectar y/o analizar. En un plano perpendicular al eje longitudinal de dicha bobina 72 se ubica el eje longitudinal de un par de bobinas de Helmholtz 73 o su variante biplanar sin gradiente, siguiendo los diseños de E.C. Caparelli, D. Tomasi, y H. Panepucci, "Shielded biplanar Gradient Coil Design", Journal of Magnetic Resonance, 139,



725 (1999); u otra que cumpla la misma función. La señal excitatriz del grupo de núcleos de espines A se genera en el transmisor 74, pasa a través de un par de diodos cruzados de aislación 75, y se introduce a dicha bobina solenoidal 72, pasando primero por un transformador balanceado-no balanceado o "balum" 76. Un circuito de acople y filtros 77 para la frecuencia de resonancia de los espines A se sintoniza, en una configuración que se denomina "balanceada", a la bobina solenoidal 72. Dicho circuito de acople y filtros 77 comprende un conjunto de capacitores en serie 78 a 80; siendo uno de ellos variable para lograr dicha sintonía de modo balanceado. No hace falta incluir otro circuito de acople y filtros, ya que para este ejemplo de elemento sensor, el campo es linealmente polarizado.

Particularmente, el presente ejemplo de realización del elemento sensor también es de aplicación para aquellos casos en que la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A sea baja, de unos pocos Mhz, al igual que el caso descripto en la Figura 5B.

Por otro lado, la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) generada ingresa al conjunto receptor/digitalizador 81 por medio de una guía de cuarto de onda ( $\lambda/4$ ) 82. La señal excitatriz del grupo de núcleos de espines B, se origina en un generador pulsado 83, el cual está sincronizado con un generador de pulsos (ver Figura 3), siendo una computadora de control 30 (ver Figura 7),



la que determina la frecuencia, fase e intensidad del campo  $H_2$ . Un filtro pasabajos 84 aísla a dicho generador pulsado 83 de las altas frecuencias de la bobina solenoidal 72. Finalmente, un generador de campo magnético pulsado 85 genera el campo magnético  $H_o$  en el par de bobinas de Helmholtz 73. En este esquema, nuevamente  $H_1$  y  $H_2$  se encuentran en un plano perpendicular a la dirección de  $H_o$ .

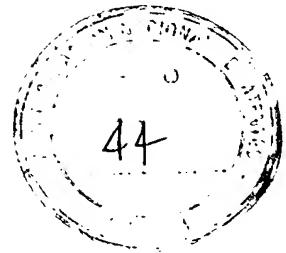
La regla general es que los campos magnéticos  $H_1$ ,  $H_2$  deben ser lo más uniforme posible en el volumen que ocupa el compuesto posible de detectar, y además la dirección del campo  $H_2$  debe implementarse necesariamente perpendicular a la dirección del campo  $H_o$ , para que la condición de resonancia magnética del grupo de núcleos de espines B posea la máxima eficiencia.

En la Figura 6 se describe el diagrama en bloques del aparato, prescindiendo de las partes mecánicas, es decir de los montajes, cinta transportadora, etc. La señal excitatriz de los núcleos cuadrupolares de los compuestos se generan en un transmisor y van al sensor 33, que puede ser cualquiera de los descriptos anteriormente.

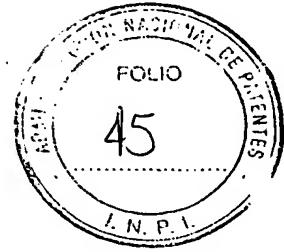
Dicho elemento sensor detecta la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN), y la dirige al receptor. La señal entra a dicho receptor a través de un dispositivo de protección del receptor 34. Esta señal se amplifica en varias etapas de amplificadores de alta frecuencia 35 y se filtra en los filtros 36 y 37.



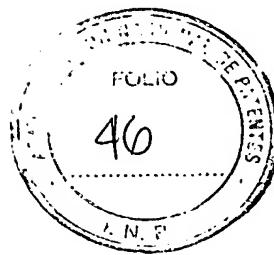
Luego la señal amplificada ingresa al detector sensible a la fase 38, el cual junto al divisor y desfasador 39 forman el detector en cuadratura del espectrómetro. Finalmente la señal analógica es convertida a digital en el conversor A/D 41, siendo antes filtrada una vez más por los filtros 40. La señal digital se introduce a la computadora de control 30 para su análisis y posterior toma de decisiones. La ganancia de los amplificadores del receptor es controlada por la computadora a través de los controladores 42, de manera de poder adecuarla al volumen de cada compuesto en particular. Volviendo a como se genera una señal de excitación, partimos del pulso de alta frecuencia que se genera en el sintetizador digital directo (SDD) 43, el cual está comandado por la computadora 30, y de los pulsos digitales que se generan en el programador de pulsos 44, también comandado por la computadora 30. Ambos pulsos ingresan a la llave de alta frecuencia 45, cuya señal es amplificada en el preamplificador 46 y el amplificador de potencia 47, generándose así los pulsos de potencia de alta frecuencia, los cuales son los encargados de excitar a los núcleos cuadrupolares (grupo de núcleos de espines A, comúnmente  $^{14}\text{N}$  y/o  $^{35}\text{Cl}$ ) pertenecientes al compuesto a detectar y/o analizar por el sensor 33, debido a la acción del campo magnético  $H_1$ . El programador de pulsos 44 comanda también al circuito de cambio del factor de calidad Q 48. De esta manera se disminuye sustancialmente el tiempo muerto del espectrómetro 29 (ver Figura 7), aumentándose la relación



señal-ruido y por lo tanto disminuyendo el volumen mínimo de compuesto a detectar y/o analizar. Se define a este tiempo muerto como aquél que sucede inmediatamente después del apagado del pulso de alta frecuencia. En este tiempo queda almacenada energía en la bobina (jaula de pájaros 18 o solenoidal 72), la cual se superpone a la muy débil señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) apantallando a la detección. El cambio en el factor de calidad Q 48 permite que decaiga rápidamente la energía almacenada en la bobina (jaula de pájaros 18 o solenoidal 72), permitiendo así detectar señal en instantes más cercanos a la finalización del pulso de alta frecuencia. Debido a que la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) de algunos compuestos depende de la temperatura, es necesario mantener un proceso de auto-sintonía del espectrómetro 29 (ilustrado en la Figura 7) para inspeccionar a diferentes frecuencias de resonancia, de acuerdo a la temperatura que posea el compuesto en el interior del equipaje a inspeccionar. Para este fin se ha introducido el circuito de auto-sintonía 49. Finalmente la computadora de control 30 comanda a las diferentes salidas de alarma e información. A la alarma silenciosa 50, a la salida de audio 52 a la salida visual en un monitor 53 y a una salida gráfica 54. Un conjunto de luces 31 (ver también Figura 7) indica al pasajero y operador las diferentes acciones a tomar: por ejemplo, con luz verde se significa que el pasajero/equipaje debe continuar su camino, habiendo pasado la inspección con éxito, amarilla que se debe repetir la



inspección, la roja es una alarma visual para el personal de seguridad, y la blanca significa fuera de servicio. El circuito de cambio del factor de calidad Q 48 comprende diodos del tipo PIN conectados en oposición y comandados por un pulso de control proveniente del programador de pulsos 44. El conjunto de diodos cruzados y Zener en oposición sirven para disminuir el ruido de baja frecuencia generalmente producido por los diodos PIN. Para proteger al receptor de los pulsos de alta frecuencia provenientes del transmisor, generalmente se incluye una línea de cuarto de onda (no ilustrada) al sólo efecto de evitar manipular un cable coaxial que produce el mismo efecto pero que a la frecuencia de unos pocos MHz resulta de una longitud que dificulta su manejo. Por último el dispositivo de auto-sintonía 49 consiste en agregar o quitar capacitancia al/los capacitor/es (según sea el tipo de bobina a utilizar) de sintonía por medio de uno o más relays del tipo coaxial. Finalmente, la señal de excitación de baja frecuencia que genera el campo magnético  $H_2$  se genera en el generador o micro-controlador respectivo 55, comandado por la computadora 30, por medio del amplificador de baja frecuencia 56 antes de ingresar al sensor 33. Este diagrama en bloque del aparato es de aplicación para compuestos que presentan doble resonancia cuadrupolar. El mismo deberá complementarse con el diagrama en bloques del aparato para la generación de  $H_0$  descripto en la Figura 3, en aquellos casos que el compuesto a detectar y/o analizar posea, simultáneamente, resonancia



cuadruopolar nuclear y resonancia magnética nuclear.

Como ejemplo de aplicación, se muestra en la Figura 7 una vista esquemática de una disposición que utiliza un elemento sensor. La carcaza externa 32 puede tener el mismo aspecto que los aparatos de inspección comúnmente utilizados en los aeropuertos y que funcionan por irradiación del equipaje con rayos X. Esta carcaza 32 contiene en su interior al elemento sensor. El equipaje 27 se introduce en el túnel de dimensiones transversales X e Y, por medio de la cinta transportadora 28. Las dimensiones externas, representadas por A, B y C, dependen del volumen del sensor, el cual depende a su vez del tamaño del equipaje a inspeccionar. Estas dimensiones se encuentran en el orden de las dimensiones típicas de los actuales dispositivos de inspección instalados en los aeropuertos. Las señales de excitación para los campos magnéticos, así como la señal detectada de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) se generan, en el transmisor los primeros y en el detector-receptor los segundos, ambos dispositivos localizados en el espectrómetro 29. La computadora 30 controla todo el proceso de detección de manera de hacerlo totalmente automático, al mismo tiempo que colecta la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) ya digitalizada y comanda, entre otros indicadores, a las alarmas visuales 31.

De ser necesario el campo magnético de baja frecuencia  $H_2$  puede pulsarse en sincronismo con los pulsos de  $H_o$ , ya que es efectivo solamente



cuando  $H_o \neq 0$ . Esta posibilidad se menciona para aquellos casos en que no sea posible aislar convenientemente a la señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) producida por los espines A de interferencias producidas por  $H_2$ .

Finalmente nos referiremos a la doble resonancia cuadrupolar en compuestos en los cuales el núcleo cuadrupolar este acoplado mayormente con otro núcleo cuadrupolar de otra frecuencia de resonancia, como por ejemplo: nitrógeno con potasio, sodio, etc. El conjunto de núcleos de espines A sigue siendo observable directamente por resonancia cuadrupolar, por ejemplo, nitrógeno o cloro, y el grupo de núcleos de espines B lo forma alguno de los núcleos que posee, por ejemplo, una constante de acoplamiento cuadrupolar pequeña, y por lo tanto no detectable directamente, pero que están fuertemente acoplados al nitrógeno. En este caso en particular, no es necesario incluir el campo magnético estático  $H_o$ . Solamente serán necesarios dos campos magnéticos  $H_1$  y  $H_2$ , oscilando el primero en la frecuencia de resonancia cuadrupolar correspondiente al grupo de núcleos de espines A, y el segundo en la frecuencia de resonancia cuadrupolar del grupo de núcleos de espines B, conforme al espectro cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines B. En otras palabras, no será necesaria la bobina solenoidal 1 de las Figuras 5A y 5B, ni las bobinas de Helmholtz 73 de la Figura 5C, ambas generadoras del campo magnético débil  $H_o$ , ya que únicamente con una bobina jaula de pájaros 18 como la descripta en la



Figura 5A ó 5B, o con una bobina solenoidal 72 como la descripta en la Figura 5C, se podrán generar dichos dos campos magnéticos  $H_1$  y  $H_2$ . En el caso de que ambas frecuencias de resonancia cuadrupolar sean altas, es decir del orden de los MHz, los elementos sensores de las Figuras 5A y 5C serán los de aplicación preferida, y en caso contrario se preferirán los elementos sensores de las Figuras 5B y/o 5C. Tal como hemos mencionado anteriormente, se define como frecuencia alta a la mayor de las dos frecuencias, y como frecuencia baja a la menor de las dos frecuencias. Los circuitos de los acoples multi-banda AMB y los circuitos de acople y filtros pueden ser calculados por cualquier técnico del oficio de nivel medio, de manera que cumplan las funciones previamente descriptas. La asignación de espines A y B se lleva a cabo de manera de definir como grupo de núcleos de espines A aquellos que posean la mejor señal de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) pura.

La frecuencia de resonancia cuadrupolar del grupo de núcleos de espines B, posee una constante de acoplamiento cuadrupolar, la cual generalmente es pequeña, y que dependerá del espectro cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines B. El campo magnético  $H_1$  al cual se somete dicho grupo de núcleos de espines A es uniforme, oscilando en la alta frecuencia, y el campo magnético  $H_2$  al cual se somete a dicho grupo de núcleos de espines B es uniforme oscilando en la alta o en la baja frecuencia, según sea el espectro



cuadrupolar de los núcleos B.

La señal de resonancia cuadrupolar detectada puede obtenerse mediante una secuencia de señales de espín-eco.

También puede ser obtenida por medio del procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), el cual consistirá en:

irradiar al grupo de núcleos de espines A con dicho primer campo magnético  $H_1$  ajustado a su frecuencia de resonancia;

programar la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance");

cambiar, durante la etapa de detección, la frecuencia de dicho sintetizador (SDD) por medio de un pulso de comando proveniente de un programador de pulsos para aumentar la relación señal-ruido; y

digitalizar la señal por medio de un conversor analógico/digital a una frecuencia fija del orden de 10 a 100 kHz, según sea más conveniente.

Además se podrá combinar dicha técnica TONROF con secuencias de pulsos simples o compuestos, denominados estacionarios y no estacionarios, de la manera descripta a continuación.

Dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), puede ser aplicado a una secuencia estacionaria de



pulsos simples denominada de precesión libre de estado estacionario (SSFP) (“Steady State Free Precession”), la cual consistirá en:

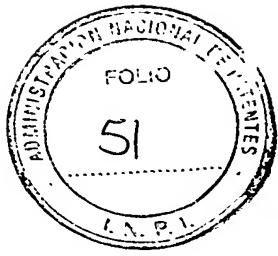
irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de  $\pi/2$  sobre los grupos de núcleos de espines A; y

digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos.

También la técnica TONROF puede ser aplicada a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia (SORC) (“Strong Off Resonant Comb”), en la cual ambas señales cuadrupolares se excitan y se detectan en la condición de fuera de resonancia.

Finalmente también podrá ser aplicada a una secuencia no estacionaria de pulsos denominada de espín-eco por enganche del espín (SLSE) (“Spin Lock Spin Echo”), la cual mantiene a la señal del eco de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo  $T_2$  efectivo, mayor al decaimiento  $T_2$  de la secuencia de pulsos, y que consistirá en:

- aplicar al compuesto un primer pulso de alta frecuencia proveniente de dicho primer campo magnético  $H_1$  con una amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de  $90^\circ$  y con una fase de  $0^\circ$  para dicho sintetizador digital directo (SDD);
- luego de transcurrido un tiempo  $\tau$ , aplicar un nuevo pulso de alta



frecuencia ahora del doble de duración ó que reoriente a la muestra en  $180^\circ$  y con fase a  $90^\circ$  respecto de la del pulso anterior para que, exactamente a un mismo período  $\tau$  desde que finaliza dicho nuevo pulso de alta frecuencia, aparezca el eco de espín;

- repetir el paso anterior hasta colectar n ecos, digitalizarlos y sumarlos.

En lo que respecta a los elementos sensores utilizados para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar nuclear, se debe tener en cuenta que no será necesario generar un campo magnético débil  $H_o$ .

Un elemento sensor preferido comprende una primera bobina 4 que genera un primer campo magnético oscilante en alta frecuencia  $H_1$ , y una segunda bobina que genera un segundo campo magnético oscilante en alta o en baja frecuencia  $H_2$  4', según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B. Un blindaje interno 2 está dispuesto entre dichas bobinas 4,4' y el volumen libre del túnel que es atravesado por el compuesto a detectar y/o analizar. Dicha bobinas 4,4' están rodeadas, a su vez, por un blindaje externo 3, tal como se describe en la Figura 3, sin incluir la bobina solenoidal 1 ni el circuito asociado para la generación y control del campo  $H_o$ .

Dichas primera 4 y segunda 4' bobinas pueden conformar, al igual



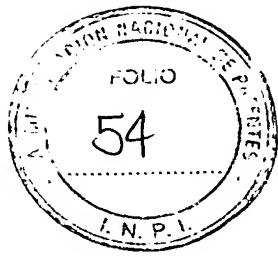
que en los ejemplos anteriores, una única bobina jaula de pájaros 18, como la descripta en la Figuras 5A ó 5B, con la condición de que el primer campo magnético  $H_1$  oscile en la alta frecuencia, mientras que el segundo campo magnético  $H_2$ , pueda oscilar en la alta o en la baja frecuencia, según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B. En particular, una bobina jaula de pájaros 18 tal como la ilustrada en la Figura 5A, comprenderá una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores  $C_1$ , y en paralelo por medio de capacitores  $C_2$ , circuitos acopladores multi-banda AMB, conectados en paralelo con dichos capacitores  $C_1$ , y bobinas de inducción 63-64 y 65-66 para las frecuencias alta y baja respectivamente, ubicadas en cuadratura, y excitadas con señales desfasadas en  $90^\circ$ . Dichas bobinas están conectadas a un circuito de acople y filtros 20 como el descripto en la Figura 5A.

El circuito acoplador multi-banda AMB está constituido por un circuito  $L_3C_3$  sintonizado con dicho capacitor  $C_1$  y las corrientes de las bandas de baja y alta frecuencia circulan simultáneamente por dichas espiras E de manera que si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en la banda de las altas frecuencias, el capacitor  $C_1$  entra en cortocircuito con ayuda del AMB y dicha jaula de pájaros 18 se comporta como un filtro pasa-altos ("high-pass"), y si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está en la banda de las bajas frecuencias, el capacitor  $C_2$  se pone en cortocircuito y dicha jaula de pájaros



se comporta como un filtro pasa- bajos ("low pass"). El blindaje interno 2 se construye a partir de al menos una plancha preferentemente cilíndrica de material epoxy con depósito de una película de cobre con cortes de geometría adecuada, como por ejemplo en forma de barras, círculos, etc., sobre la que se construyen bastones de película de cobre paralelos al eje longitudinal del túnel de inspección de equipaje, con uno de sus extremos unidos eléctricamente a tierra.

Otro ejemplo de realización de bobina jaula de pájaros 18, es similar al descripto en la Figura 5B, el cual tiene en cuenta la condición de baja frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A. En tal sentido, los capacitores  $C_3$  que conectan en serie a las distintas espiras E, se calculan para que dicha bobina sintonice mediante  $H_1$ , en la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, que estará en el orden de unos pocos MHz. En paralelo con cada capacitor  $C_3$  se conectan circuitos acopladores multi-banda que comprenden un elemento por choque de alta frecuencia  $L_{ch}$ , el cual se comporta como una alta impedancia para la frecuencia de resonancia de los espines A, y como un cortocircuito para la menor frecuencia de resonancia de los espines B. Por otro lado, los capacitores  $C_4$  se calculan a la inversa, es decir de modo tal que se comporten como un cortocircuito a la frecuencia de resonancia de los espines A, y con una alta impedancia a la menor frecuencia de resonancia de los espines B. De este modo para señales inducidas a la frecuencia de resonancia de los espines



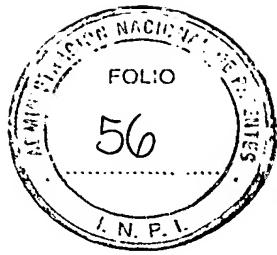
A, la bobina jaula de pájaros 18 se comporta como un filtro pasa-bajos (Figura 4A), generándose un campo magnético  $H_1$  asimilable al principio del campo rotante de un motor eléctrico. Un micro-controlador 69 (o en su defecto un procesador digital de señales, u otro dispositivo similar) genera pulsos secuenciales de corriente que son transmitidos a cada una de las espiras E por medio de un conjunto de controladores 70, llaves MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', estando los controladores 70 conectados a la salida de dicho micro-controlador 69, los filtros pasa-bajos 71' a cada una de las espiras E de un extremo de dicha jaula de pájaros 18, y las llaves MOSFET's entre dichos controladores 70 y dichos filtros pasa-bajos 71'. Es decir que introducimos un circuito anti-resonante que actúa como multiplexor el cual permite a la bobina jaula de pájaros 18 operar a una frecuencia para  $H_2$  del orden de decenas a centenas de KHz. Más específicamente, el conjunto formado por dicho micro-controlador 69, controladores 70, cadena de MOSFET's 71 y filtros pasa-bajos 71', se comporta como un circuito de acople y filtros similar al filtro de acople y filtros 20 del ejemplo anterior, pero en este caso será de acople directo y no inductivo sobre dicha bobina jaula de pájaros 18.

Se prevé además otro circuito de acople y filtros 67 para la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A, el cual está conectado a un transmisor Tx y a un receptor Rx. Dicho circuito de acople y filtros 67 excita



a bobinas de inducción 65-66 ubicadas en cuadratura y acopladas por inducción mutua a dicha bobina jaula de pájaros 18, por medio de señales desfasadas en 90°.

Finalmente, se podrá utilizar un elemento sensor similar al ilustrado en la Figura 5C y que comprenderá, únicamente, una bobina solenoidal 72 que genera, simultáneamente, un primer campo magnético  $H_1$  y un segundo campo magnético  $H_2$ . Dicha bobina 72 comprende espiras de ancho y de paso variables; un transmisor 74 que genera una señal excitatriz; un par de diodos cruzados 75 conectados a la salida de dicho transmisor; un transformador balanceado-no balanceado o "balum" 76 conectado a la salida de dicho par de diodos cruzados 75; un circuito de acople y filtros 77 para la alta frecuencia que se sintoniza adecuadamente, conectado a la salida de dicho transformador 76, y que está constituido por una pluralidad de capacitores 78 a 80, siendo uno de ellos variable para permitir la sintonía del circuito de acople y filtros 77 con la bobina solenoidal 72. No hace falta incluir otro circuito de acople y filtros ya que para este ejemplo de elemento sensor, el campo es linealmente polarizado. También se incluye un conjunto receptor/digitalizador 81 al que ingresa la señal por medio de una guía de cuarto de onda ( $\lambda/4$ ) conectada entre dicho par de diodos cruzados 75 y dicho transformador balanceado-no balanceado 76. La señal digitalizada es procesada por la computadora de control 30.



El diagrama en bloques del aparato asociado a los distintos elementos sensores arriba mencionados, no contempla los circuitos de control y regulación de campo pulsado  $H_o$  de la Figura 3. El elemento sensor será una bobina jaula de pájaros 18 que no incluye a la bobina solenoidal 1 de las Figuras 5A y 5B, o una bobina solenoidal 72 que no incluye a las bobinas de Helmholtz de la Figura 5C.

La disposición que incluye a los elementos sensores arriba expuestos, para detectar y/o analizar compuestos que presentan, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar nuclear, será similar a la ilustrada en la Figura 7.



## REIVINDICACIONES

1. Un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A capaces de resonar cuadrupolarmente; y un grupo de núcleos de espines B, capaces de resonar magnéticamente, estando dicho método caracterizado porque comprende:

a) aplicar un primer campo magnético  $H_1$  sobre dicho grupo de núcleos de espines A, oscilando dicho campo  $H_1$  en la frecuencia de resonancia cuadrupolar de dichos núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético  $H_o$  el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante  $H_1$ ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético  $H_2$  que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dichos núcleos de espines B en dicho campo magnético  $H_o$ ;

b) apagar dicho segundo campo magnético  $H_o$  cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A es máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y



en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

c) digitalizar y sumar las señales detectadas mientras  $H_o$  está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para  $H_1$ ;

d) encender nuevamente dicho campo magnético  $H_o$ , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e) repetir las etapas b) a d) hasta obtener la relación señal-ruido adecuada para detectar dicho compuesto; y

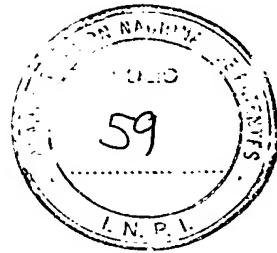
f) emitir una señal de alarma en el caso de detección positiva o en el caso de señal negativa proceder con la detección y/o análisis del siguiente compuesto.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso de no lograr una relación señal-ruido adecuada en la etapa e) por efecto de la relajación efectiva de la señal cuadrupolar de los espines A; dicho método comprende, a continuación de dicho paso e), repetir los siguientes pasos hasta lograr dicha relación señal-ruido adecuada:

e1) almacenar dichas señales detectadas;

e2) esperar hasta que dicho grupo de espines A relaje hasta alcanzar su equilibrio térmico con la red;

e3) aplicar nuevamente dicho primer campo magnético  $H_1$  sobre dicho grupo de núcleos de espines A oscilando, dicho campo  $H_1$ , en la frecuencia



de resonancia cuadrupolar de dichos núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, dichos otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético  $H_o$  el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante  $H_1$ ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético  $H_2$  que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dichos núcleos de espines B;

e4) apagar dicho segundo campo magnético  $H_o$  cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A sea máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

e5) digitalizar y sumar las nuevas señales detectadas mientras  $H_o$  está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para  $H_1$ ;

e6) encender nuevamente dicho campo magnético  $H_o$ , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e7) repetir las etapas e4) a e6) hasta lograr una relación señal-ruido adecuada para el compuesto; y

e8) promediar las nuevas señales detectadas con las almacenadas en el paso e1), formando un nuevo conjunto de señales detectadas.



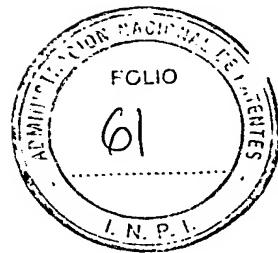
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho primer campo magnético  $H_1$ , al cual se somete dicho grupo de núcleos de espines A es uniforme, oscilando en alta frecuencia.

4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos segundo y tercero campos magnéticos a los cuales se somete a dicho grupo de núcleos de espines B se aplican simultáneamente y son perpendiculares entre sí, siendo  $H_0$  uniforme, débil, y durante el tiempo en el que permanece encendido, suficientemente homogéneo y estable; y siendo  $H_2$  uniforme oscilando en baja frecuencia.

5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque la uniformidad de dicho segundo campo magnético  $H_0$ ,  $\Delta H_0/H_0$ , se calcula a partir del ancho de banda de la resonancia de los espines B,  $\Delta\omega$ , y el ancho de la banda de excitación en la baja frecuencia  $\Delta\omega_2$  definida por  $H_2(t)$ .

6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el ancho de banda de la resonancia de los espines B,  $\Delta\omega$ , es una característica del compuesto a detectar, y se expresa en términos del campo magnético como  $\Delta\omega=\gamma\Delta H$ , donde  $\Delta H$  se refiere principalmente a los campos locales sensados por los protones en la molécula del compuesto que se busca detectar, y  $\gamma$  es el factor de acoplamiento giromagnético.

7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque la máxima



variación de dicho segundo campo magnético  $H_o$ ,  $\Delta H_o$ , es menor o del orden de la dispersión en los campos locales  $\Delta H$ , y el ancho de banda  $\Delta\omega_2 = \gamma\Delta H_2$  cumpla con la condición de excitación máxima, es decir  $\Delta\omega_2 > \Delta\omega_o, \Delta\omega$ .

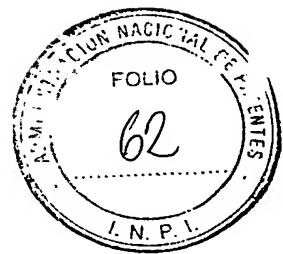
8. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque la estabilidad en el tiempo de dicho segundo campo magnético  $H_o(t)$ , está determinada siempre que el ancho de banda de dicho campo  $H_o$ ,  $\Delta\omega_o$ , no exceda el rango impuesto por el ancho de banda de dicho tercer campo magnético  $H_2$ ,  $\Delta\omega_2$ , durante todo el período de aplicación del mismo.

9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de corte de dicho segundo campo magnético  $H_o$  está preferentemente entre los 10 y 100  $\mu s$ , y más preferiblemente cercano a los 10  $\mu s$ .

10. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio de una secuencia espín-eco.

11. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio del procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), el cual consiste en:

programar la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia ("on resonance");



irradiar al grupo de núcleos de espines A con dicho primer campo magnético  $H_1$  ajustado a su frecuencia de resonancia;

cambiar, al comienzo de período del apagado de dicho segundo campo magnético  $H_0$ , la frecuencia de dicho sintetizador (SDD) por medio de un pulso de comando proveniente de un programador de pulsos;

digitalizar la señal por medio de un conversor analógico/digital a una frecuencia fija del orden de 10 a 100 kHz, según sea más conveniente; y

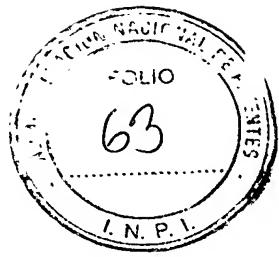
filtrar el ruido de linea base y/o de interferencia por señal que persiste luego del apagado de dicho campo, de manera que aumente la relación señal-ruido.

12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada de precesión libre de estado estacionario o SSFP ("Steady State Free Precession"), que consiste en:

irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de  $\pi/2$  sobre los grupos de núcleos de espines A; y

digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos.

13. Método según la reivindicación 12, caracterizado porque el pulso de



dicho segundo campo magnético  $H_o$  comienza en coincidencia con cada pulso de  $\pi/2$  de dicho primer campo magnético  $H_1$ , y finaliza a un tiempo convenientemente elegido entre los pulsos sucesivos de  $\pi/2$ .

14. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia ó SORC ("Strong Off Resonant Comb"), en la cual la señal cuadrupolar se excita y se detecta en la condición de fuera de resonancia y que consiste en combinar simultáneamente los pulsos de dicho segundo campo magnético  $H_o$  en el semiperíodo que abarca los pulsos de excitación de dicho primer campo magnético  $H_1$  y la mitad del período de evolución libre entre los pulsos de alta frecuencia, al mismo tiempo que es aplicado dicho tercer campo magnético  $H_2$ .

15. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia no estacionaria de pulsos compuestos denominada de espín-eco por enganche del espín SLSE ("Spin Lock Spin Echo"), la cual mantiene a la señal del eco de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo  $T_2$  efectivo, mayor al decaimiento  $T_2$  de la secuencia de pulsos y que consiste en:



- aplicar al compuesto un primer pulso de alta frecuencia proveniente de dicho primer campo magnético  $H_1$  con una amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de  $90^\circ$  y con una fase de  $0^\circ$  para dicho sintetizador digital directo (SDD);

- luego de transcurrido un tiempo  $\tau$ , aplicar un nuevo pulso de alta frecuencia ahora del doble de duración ó que reorienta a la muestra en  $180^\circ$  y con fase a  $90^\circ$  respecto de la del pulso anterior para que, exactamente a un mismo período  $\tau$  desde que finaliza dicho nuevo pulso de alta frecuencia, aparezca el eco de espín;

- repetir el paso anterior hasta colectar  $n$  ecos, digitalizarlos y sumarlos.

16. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho tercer campo magnético  $H_2$  puede pulsarse en sincronismo con los pulsos de  $H_0$ , en aquellos casos en que no sea posible aislar convenientemente a la señal de resonancia cuadrupolar nuclear producida por los espines A de interferencias producidas por  $H_2$ .

17. Un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan doble resonancia cuadrupolar nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A y un grupo de núcleos de espines B, que son capaces de resonar cuadrupolarmente, caracterizado porque dicho método comprende aplicar, simultáneamente, a dicho grupo de núcleos de espines A un primer



campo magnético oscilante  $H_1$  en su frecuencia de resonancia cuadrupolar, y a dicho grupo de núcleos de espines B un segundo campo magnético oscilante  $H_2$ , en su frecuencia de resonancia cuadrupolar.

18. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque el grupo de núcleos de espines B posee una constante de acoplamiento cuadrupolar que depende del espectro cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines B.

19. Método según la reivindicación 18, caracterizado porque dicha constante de acoplamiento cuadrupolar es generalmente pequeña.

20. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho primer campo magnético  $H_1$  al cual se somete dicho grupo de núcleos de espines A es uniforme, oscilando en alta frecuencia.

21. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque dicho segundo campo magnético  $H_2$  al cual se somete a dicho grupo de núcleos de espines B es uniforme oscilando en alta o en baja frecuencia, según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B.

22. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque dicha señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio de una secuencia espín-eco.

23. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque la señal de resonancia cuadrupolar detectada es obtenida por medio del procedimiento de



excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), el cual consiste en:

programar la frecuencia de un sintetizador digital directo (SDD) asociado a un espectrómetro en la condición de resonancia (“on resonance”);

irradiar al grupo de núcleos de espines A con dicho primer campo magnético  $H_1$  ajustado a su frecuencia de resonancia;

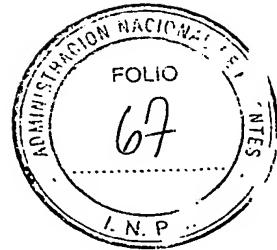
cambiar, al comienzo de la etapa de detección, la frecuencia de dicho sintetizador SDD por medio de un pulso de comando proveniente de un programador de pulsos para aumentar la relación señal-ruido; y

digitalizar la señal por medio de un conversor analógico/digital a una frecuencia fija del orden de 10 a 100 kHz, según sea más conveniente.

24. Método según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada de precesión libre de estado estacionario o SSFP (“Steady State Free Precession”), la cual consiste en:

irradiar a la muestra con sucesivos pulsos de  $\pi/2$  sobre los grupos de núcleos de espines A; y

digitalizar la señal cuadrupolar proveniente de los mismos en los intervalos entre los pulsos.



25. Método según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia estacionaria de pulsos simples denominada paquete de pulsos fuertemente fuera de resonancia ó SORC ("Strong Off Resonant Comb"), en la cual ambas señales cuadrupolares se excitan y se detectan en la condición de fuera de resonancia.

26. Método según la reivindicación 23, caracterizado porque dicho procedimiento de excitación resonante y detección fuera de la resonancia (TONROF), es aplicado a una secuencia no estacionaria de pulsos denominada de espín-eco por enganche del espín SLSE ("Spin Lock Spin Echo"), la cual mantiene a la señal del eco de resonancia cuadrupolar nuclear (RCN) por un tiempo  $T_2$  efectivo, mayor al decaimiento  $T_2$  de la secuencia de pulsos, y que consiste en:

- aplicar al compuesto un primer pulso de alta frecuencia proveniente de dicho primer campo magnético  $H_1$  con una amplitud tal que sea capaz de reorientar a la magnetización de los núcleos cuadrupolares en un ángulo de  $90^\circ$  y con una fase de  $0^\circ$  para dicho sintetizador digital directo (SDD);
- luego de transcurrido un tiempo  $\tau$ , aplicar un nuevo pulso de alta frecuencia ahora del doble de duración ó que reorienta a la muestra en  $180^\circ$  y con fase a  $90^\circ$  respecto de la del pulso anterior para que, exactamente a un mismo



período  $\tau$  desde que finaliza dicho nuevo pulso de alta frecuencia, aparezca el eco de espín;

- repetir el paso anterior hasta colectar  $n$  ecos, digitalizarlos y sumarlos.

27. Un elemento sensor para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicho elemento sensor comprende:

- a) una primer bobina que genera dicho segundo campo magnético  $H_o$ ;
- b) una segunda bobina que genera dicho primer campo magnético oscilante en alta frecuencia  $H_1$ ; y
- c) una tercer bobina que genera dicho tercer campo magnético oscilante en baja frecuencia  $H_2$ .

28. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque la bobina que genera dicho campo magnético oscilante en alta frecuencia  $H_1$  está ubicada lo más cerca posible del volumen del compuesto a detectar y/o analizar.

29. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque dicha primer bobina está rodeada internamente por un blindaje interno.

30. Un elemento sensor según las reivindicaciones 27 y 29, caracterizado porque dichas segunda y tercer bobinas están ubicadas entre dicho blindaje interno y el volumen libre del túnel que es atravesado por el compuesto a detectar



y/o analizar.

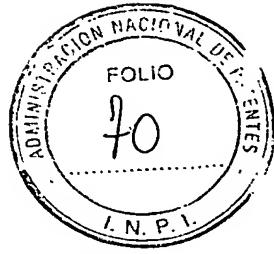
31. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque un blindaje externo rodea exteriormente a dichas tres bobinas.

32. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque dicha primer bobina es una bobina solenoidal, y dichas segunda y tercer bobinas conforman una bobina jaula de pájaros.

33. Un elemento sensor según la reivindicación 32, caracterizado porque dicha bobina solenoidal posee un ancho y un paso de espiras variables a lo largo del eje de simetría de la misma.

34. Un elemento sensor según las reivindicaciones 29 y 31, caracterizado porque dichos blindajes interno y externo se construyen a partir de al menos una plancha metálica preferentemente cilíndrica con cortes de geometría adecuada, con uno de sus extremos unidos eléctricamente a tierra.

35. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque dicha primer bobina está conectada a un filtro pasa-bajos, a fin de evitar la introducción de interferencias a dichas segunda y tercer bobinas; y a un circuito regulado que es un regulador proporcional que controla a la corriente que circula en una cadena de MOSFET's cuya actuación en el tiempo está comandada por un pulso de comando del campo, proveniente de un circuito programador de pulsos.



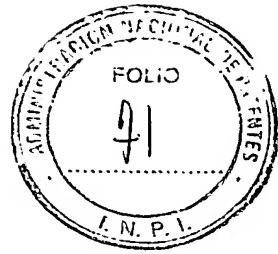
36. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque la potencia eléctrica suministrada a dicha primer bobina se lleva a cabo por medio de una primera fuente de alimentación, convenientemente protegida de contracorrientes preferentemente por un diodo, siendo la intensidad de corriente controlada por un dispositivo de control de campo magnético  $H_o$ .

37. Un elemento sensor según las reivindicaciones 35 y 36, caracterizado porque dicho dispositivo de control de  $H_o$  sensa la corriente en una resistencia conectada en paralelo a dicha cadena de MOSFET's y, mediante un integrador-derivador proporcional (PID), comanda a un controlador compuesto por transistores para entregar la corriente adecuada de comando a dicha cadena de MOSFET's.

38. Un elemento sensor según la reivindicación 27, caracterizado porque un circuito de encendido conformado por un par de diodos, un capacitor, una segunda fuente de alimentación y un tiristor, provee la energía extra al momento de conectar la corriente en dicha primer bobina, con el propósito de disminuir el tiempo de conexión.

39. Un elemento sensor según las reivindicaciones 35 y 38, caracterizado porque un pulso corto, proveniente de dicho circuito programador de pulsos, comanda a dicho tiristor por medio de un controlador.

40. Un elemento sensor según la reivindicación 39, caracterizado porque



dicho pulso corto ocurre inmediatamente antes de que comience el pulso de comando del campo, conectando a dicho capacitor con dicho circuito regulado, y así entregar toda la energía acumulada en dicho capacitor, siendo la tensión en la segunda fuente de alimentación regulada hasta obtener la intensidad de campo magnético  $H_o$  deseada.

41. Un elemento sensor según la reivindicación 35, caracterizado porque dicho circuito regulado puede ser reemplazado por una llave compuesta por un tiristor y su respectivo controlador.

42. Un elemento sensor según la reivindicación 32, caracterizado porque dicha bobina jaula de pájaros está constituida por:

una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores  $C_1$ , y en paralelo por medio de capacitores  $C_2$ ,

circuitos acopladores multi-banda, conectados en paralelo con dichos capacitores  $C_1$ , y

circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia.

43. Un elemento sensor según la reivindicación 42, caracterizado porque dichos circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia excitan por medio de señales de excitación desfasadas en  $90^\circ$  a bobinas de alta y baja frecuencia ubicadas en cuadratura y acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

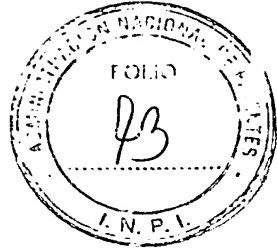


44. Un elemento sensor según la reivindicación 43, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en  $90^\circ$  significa que en cada par de bobinas de inducción de alta y baja frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada  $90^\circ$  con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.

45. Un elemento sensor según la reivindicación 43, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que para cada par de bobinas de alta y baja frecuencia, una de las bobinas está ubicada a  $90^\circ$  respecto de la otra.

46. Un elemento sensor según la reivindicación 42, caracterizado porque dichos circuitos acopladores multi-banda AMB están constituidos por circuitos  $L_3C_3$  sintonizados con dichos capacitores  $C_1$ .

47. Un elemento sensor según la reivindicación 42, caracterizado porque corrientes de alta y baja frecuencia circulan simultáneamente por dicha pluralidad de espiras E que conforman dicha bobina jaula de pájaros, de manera que si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en el orden de la alta frecuencia, los capacitores  $C_1$  entran en cortocircuito y dicha bobina jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-altos ("high pass"), y si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está en el orden de la baja frecuencia, los capacitores  $C_2$  entran en cortocircuito, y dicha bobina jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-bajos ("low pass").



48. Un elemento sensor según la reivindicación 32, caracterizado porque dicha bobina jaula de pájaros está constituida por:

una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores  $C_3$ , y en paralelo por medio de capacitores  $C_4$ ;

un micro-controlador que genera pulsos secuenciales de corriente en las espiras E de un extremo de dicha bobina;

un circuito de acople y filtros directo no inductivo para la baja frecuencia conectado entre dicho micro-controlador y dichas espiras E de dicho extremo de dicha bobina; y

un circuito de acople y filtros para alta frecuencia.

49. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dichos capacitores  $C_3$  se calculan para que dicha bobina sintonice en la frecuencia de resonancia de los espines A.

50. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dichos capacitores  $C_4$  se calculan de modo tal que presenten una impedancia prácticamente nula a dicha frecuencia de resonancia de los espines A, pero que a su vez sea alta a las bajas frecuencias.

51. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros directo no inductivo comprende controladores, llaves MOSFET's y filtros pasa-bajos.



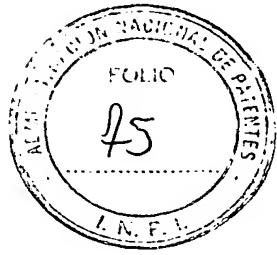
52. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia excita por medio de señales desfasadas en 90° a dos bobinas ubicadas en cuadratura, acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

53. Un elemento sensor según la reivindicación 52, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en 90° significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.

54. Un elemento sensor según la reivindicación 52, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra.

55. Un elemento sensor según la reivindicación 48, caracterizado porque cuando la frecuencia de excitación del grupo de núcleos de espines A se encuentra en el rango de unos pocos Megahertz, los capacitores  $C_3$  sintonizan a la bobina en la configuración pasa-bajos y los capacitores  $C_4$  se cortocircuitan para obtener dicha configuración.

56. Un elemento sensor para la detección de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética



nuclear, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicho elemento sensor comprende:

una bobina solenoidal que genera, simultáneamente, dichos primer y tercer campos magnéticos oscilantes  $H_1$  y  $H_2$ ;

bobinas de Helmholtz o su variante biplanar sin gradiente, que generan dicho segundo campo magnético  $H_o$ ;

un transmisor que genera una señal excitatriz para generar dicho campo  $H_1$ ;

un par de diodos cruzados conectados a la salida de dicho transmisor;

un transformador balanceado-no balanceado o "balum" conectado a la salida de dicho par de diodos cruzados;

un circuito de acople y filtros para alta frecuencia, conectado a la salida de dicho transformador balanceado-no balanceado,

un conjunto receptor/digitalizador al que ingresa la señal por medio de una guía de cuarto de onda ( $\lambda/4$ ) conectada entre dicho par de diodos cruzados y dicho transformador balanceado-no balanceado;

un generador pulsado de baja frecuencia, sincronizado con un generador de pulsos que genera la señal excitatriz para dicho campo  $H_2$ ; y

un filtro pasa-bajos conectado a la salida de dicho generador pulsado.

57. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque



dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia se sintoniza en una configuración de modo balanceado.

58. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dicha bobina solenoidal posee espiras de ancho y de paso variables.

59. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque el plano que contiene al eje longitudinal de dichas bobinas de Helmholtz es perpendicular al eje longitudinal de dicha bobina solenoidal.

60. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dichas bobinas de Helmholtz rodean a dicha bobina solenoidal.

61. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dichas bobinas de Helmholtz están conectadas a un filtro pasa-bajos por uno de sus extremos, a fin de evitar la introducción de interferencias a dicha bobina solenoidal; y por el otro de sus extremos a un circuito regulado que es un regulador proporcional que controla a la corriente que circula en una cadena de MOSFET's cuya actuación en el tiempo está comandada por un pulso de comando del campo, proveniente de un circuito programador de pulsos.

62. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque la potencia eléctrica es suministrada a dichas bobinas de Helmholtz por una primera fuente de alimentación, convenientemente protegida de contracorrientes preferentemente por un diodo, siendo la intensidad de corriente controlada por



un dispositivo de control de campo magnético  $H_o$ .

63. Un elemento sensor según la reivindicación 62, caracterizado porque dicho dispositivo de control de campo magnético  $H_o$  sensa la corriente en una resistencia conectada en paralelo a dicha cadena de MOSFET's y, mediante un integrador-derivador proporcional (PID), comanda a un controlador compuesto por transistores para entregar la corriente adecuada de comando a dicha cadena de MOSFET's.

64. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque un circuito de encendido conformado por un par de diodos, un capacitor, una segunda fuente de alimentación y un tiristor, provee la energía extra al momento de conectar la corriente en dichas bobinas de Helmholtz, con el propósito de disminuir el tiempo de conexión.

65. Un elemento sensor según las reivindicaciones 61 y 64, caracterizado porque un pulso corto, proveniente de dicho circuito programador de pulsos, comanda a dicho tiristor por medio de un controlador.

66. Un elemento sensor según la reivindicación 65, caracterizado porque dicho pulso corto ocurre inmediatamente antes de que comience el pulso de comando del campo, conectando a dicho capacitor con dicho circuito regulado, y así entregar toda la energía acumulada en dicho capacitor, siendo la tensión en la segunda fuente de alimentación regulada hasta obtener la intensidad de campo



magnético  $H_0$  deseada.

67. Un elemento sensor según la reivindicación 61, caracterizado porque dicho circuito regulado puede ser reemplazado por una llave compuesta por un tiristor y su respectivo controlador.

68. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para la alta frecuencia comprende una pluralidad de capacitores, siendo uno de ellos variable para permitir una sintonía en configuración de modo balanceado a la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A.

69. Un elemento sensor según la reivindicación 56, caracterizado porque dicho filtro pasa-bajos aísla a dicho generador pulsado de las altas frecuencias de la bobina solenoidal.

70. Un elemento sensor para la detección de compuestos que tienen un grupo de núcleos de espines A y un grupo de núcleos de espines B, ambos capaces de resonar cuadrupolarmente, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 17 a 26, caracterizado porque comprende una primer bobina que genera un primer campo magnético oscilante en alta frecuencia  $H_1$ , y una segunda bobina que genera un segundo campo magnético oscilante en alta o en baja frecuencia  $H_2$ , según sea el espectro cuadrupolar de los núcleos B; estando dichas primer y segunda bobinas ubicadas entre un blindaje



externo a ambas y el volumen libre del túnel que es atravesado por el compuesto a detectar y/o analizar.

71. Un elemento sensor según las reivindicación 70, caracterizado porque dichas primera y segunda bobinas conforman una bobina jaula de pájaros.

72. Un elemento sensor según la reivindicación 71, caracterizado porque dicha bobina de jaula de pájaros comprende:

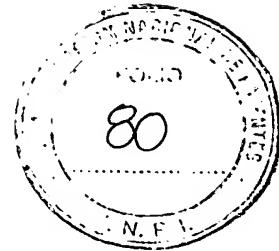
una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores  $C_1$ , y en paralelo por medio de capacitores  $C_2$ ,

circuitos acopladores multi-banda, conectados en paralelo con dichos capacitores  $C_1$ , y

circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia.

73. Un elemento sensor según la reivindicación 72, caracterizado porque dichos circuitos de acople y filtros para alta y baja frecuencia excitan por medio de señales desfasadas en  $90^\circ$  a bobinas de alta y baja frecuencia ubicadas en cuadratura y acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

74. Un elemento sensor según la reivindicación 73, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en  $90^\circ$  significa que en cada par de bobinas de inducción de alta y baja frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada  $90^\circ$  con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.



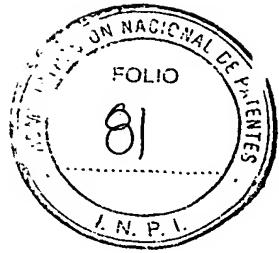
75. Un elemento sensor según la reivindicación 73, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que para cada par de bobinas de alta y baja frecuencia, una de las bobinas está ubicada a  $90^\circ$  respecto de la otra.

76. Un elemento sensor según la reivindicación 72, caracterizado porque dicho circuito acoplador multi-banda AMB está constituido por un circuito  $L_3C_3$  sintonizado con dicho capacitor  $C_1$ .

77. Un elemento sensor según la reivindicación 72, caracterizado porque corrientes de alta y baja frecuencias circulan simultáneamente por dichas espiras E que conforman dicha bobina jaula de pájaros, de manera que si la frecuencia de la corriente que atraviesa dichas espiras E está en la banda de las altas frecuencias, el capacitor  $C_1$  entra en cortocircuito con ayuda del AMB y dicha jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-altos ("high pass"), y si la frecuencia de la corriente que atraviesa las espiras E está en la banda de las bajas frecuencias, el capacitor  $C_2$  se pone en cortocircuito y dicha jaula de pájaros se comporta como un filtro pasa-bajos ("low pass").

78. Un elemento sensor según la reivindicación 70, caracterizado porque dicho blindaje externo se construye a partir de al menos una plancha metálica preferentemente cilíndrica con cortes de geometría adecuada, con uno de sus extremos unidos eléctricamente a tierra.

79. Un elemento sensor según la reivindicación 71, caracterizado porque



dicha bobina de jaula de pájaros comprende:

una pluralidad de espiras E conectadas en serie por medio de capacitores  $C_3$ , y en paralelo por medio de capacitores  $C_4$ ;

un circuito de acople y filtros multi-banda conectado en paralelo a dichos capacitores  $C_3$ ;

un micro-controlador que genera pulsos secuenciales de corriente en las espiras E de un extremo de dicha bobina;

un circuito de acople y filtros directo no inductivo conectado entre dicho micro-controlador y dichas espiras E de dicho extremo de dicha bobina; y

un circuito de acople y filtros para alta frecuencia.

80. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dichos capacitores  $C_3$  sintonizan a dicha bobina en la frecuencia de resonancia cuadrupolar de los espines A.

81. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dichos capacitores  $C_4$  se calculan de modo tal que presenten una impedancia prácticamente nula a la frecuencia de resonancia cuadrupolar de los espines B, pero que a su vez sea alta a las bajas frecuencias.

82. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros multi-banda consiste, preferentemente, en un choque de alta frecuencia  $L_{ch}$ .



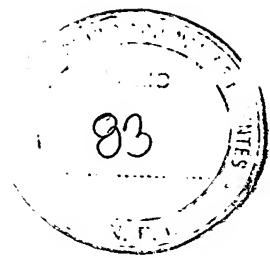
83. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros directo no inductivo está formado por controladores, llaves MOSFET's y filtros pasa-bajos.

84. Un elemento sensor según la reivindicación 79, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia excita mediante señales desfasadas en 90° a bobinas de alta frecuencia ubicadas en cuadratura, y acopladas a dicho elemento sensor por inducción mutua.

85. Un elemento sensor según la reivindicación 84, caracterizado por el hecho de que las señales de excitación desfasadas en 90° significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, la señal que llega a una de las bobinas del par está desfasada 90° con respecto a la señal de excitación que llega a la otra.

86. Un elemento sensor según la reivindicación 84, caracterizado por el hecho de que las bobinas en cuadratura significa que en dicho par de bobinas de inducción de alta frecuencia, una de las bobinas está ubicada a 90° respecto de la otra.

87. Un elemento sensor para la detección de compuestos que tienen un grupo de núcleos de espines A y un grupo de núcleos de espines B, ambos capaces de resonar cuadrupolarmente, siendo dicho elemento sensor utilizado en el método de las reivindicaciones 17 a 26, caracterizado porque dicho elemento



sensor comprende:

una bobina solenoidal que genera simultáneamente dichos primer y tercer campos magnéticos oscilantes  $H_1$ ;

un transmisor que genera una señal excitatriz que genera dichos campos  $H_1$  y  $H_2$ ;

un par de diodos cruzados conectados a la salida de dicho transmisor;

un transformador balanceado-no balanceado o “balum” conectado a la salida de dicho par de diodos cruzados;

un circuito de acople y filtros para alta frecuencia conectado a la salida de dicho transformador balanceado-no balanceado;

un conjunto receptor/digitalizador al que ingresa la señal por medio de una guía de cuarto de onda ( $\lambda/4$ ) conectada entre dicho par de diodos cruzados y dicho transformador balanceado-no balanceado;

un generador pulsado de baja frecuencia, sincronizado con un generador de pulsos que genera la señal excitatriz para dicho campo  $H_2$ ; y

un filtro pasa-bajos conectado a la salida de dicho generador pulsado.

88. Un elemento sensor según la reivindicación 87, caracterizado porque dicha bobina solenoidal posee espiras de ancho y de paso variables.

89. Un elemento sensor según la reivindicación 87, caracterizado porque dicho circuito de acople y filtros para alta frecuencia está constituido por una



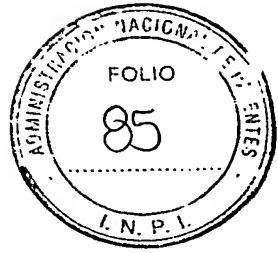
pluralidad de capacitores, siendo uno de ellos variable para permitir una sintonía en configuración de modo balanceado a la frecuencia de resonancia del grupo de núcleos de espines A.

90. Un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones 27 a 89, caracterizado porque el compuesto a detectar y/o analizar es, preferentemente, una sustancia sólida amorfa o policristalina, como por ejemplo explosivos, alcaloides, o lo similar que están localizados en diferentes tipos de contenedores, en particular equipajes, envíos postales, o lo similar.

91. Una disposición para la detección de compuestos que presenten doble resonancia cuadrupolar nuclear o resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, caracterizado porque comprende una carcaza externa que rodea un túnel por donde es introducido el compuesto a detectar y/o analizar, por medio de una cinta transportadora que en su desplazamiento atraviesa un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 90.

92. Una disposición según la reivindicación 91, caracterizada porque está conectada a un espectrómetro, el que a su vez está conectado a una computadora de control.

93. Una disposición según la reivindicación 92, caracterizada porque dicha computadora de control controla todo el proceso de detección de manera de hacerlo totalmente automático, al mismo tiempo que colecta la señal de

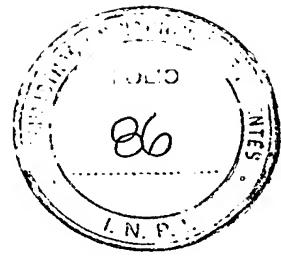


85

resonancia cuadrupolar nuclear ya digitalizada y comanda, por medio de controladores, distintos salidas de alarma e información.

94. Una disposición según la reivindicación 93, caracterizado porque dichas salidas de alarma e información comprenden una alarma silenciosa, una salida de audio, una salida visual a un monitor, una salida gráfica y/o un conjunto de luces.

D. G. BREUER (AG. 100)  
MARTIN GUERRICO



## RESUMEN

Un método para la detección y/o análisis de compuestos que presentan, simultáneamente, resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear, teniendo dichos compuestos un grupo de núcleos de espines A capaces de resonar cuadrupolarmente; y un grupo de núcleos de espines B, capaces de resonar magnéticamente, en donde dicho método comprende:

a) aplicar un primer campo magnético  $H_1$  sobre dicho grupo de núcleos de espines A, oscilando dicho campo  $H_1$  en la frecuencia de resonancia cuadrupolar de dicho grupo de núcleos de espines A, y simultáneamente sobre dicho grupo de núcleos de espines B, otros dos campos magnéticos segundo y tercero, siendo dicho segundo campo magnético un campo magnético  $H_o$  el cual se enciende en coincidencia con el primer pulso de dicho campo magnético oscilante  $H_1$ ; y siendo dicho tercer campo magnético, un campo magnético  $H_2$  que oscila en la frecuencia de resonancia magnética de dicho grupo de núcleos de espines B en dicho campo magnético  $H_o$ ;

b) apagar dicho segundo campo magnético  $H_o$  cuando la señal de resonancia cuadrupolar proveniente de dicho grupo de núcleos de espines A es máxima, para que la relación señal-ruido de dicha señal cuadrupolar aumente, y en consecuencia disminuya el volumen mínimo del compuesto posible de detectar y/o analizar;

c) digitalizar y sumar las señales detectadas mientras  $H_o$  está apagado, en sincronismo con la secuencia de pulsos de excitación para  $H_1$ ;



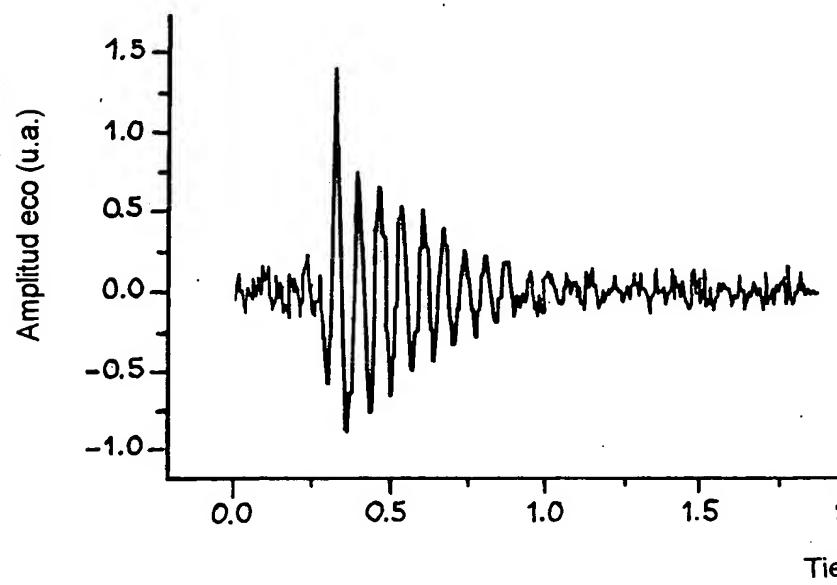
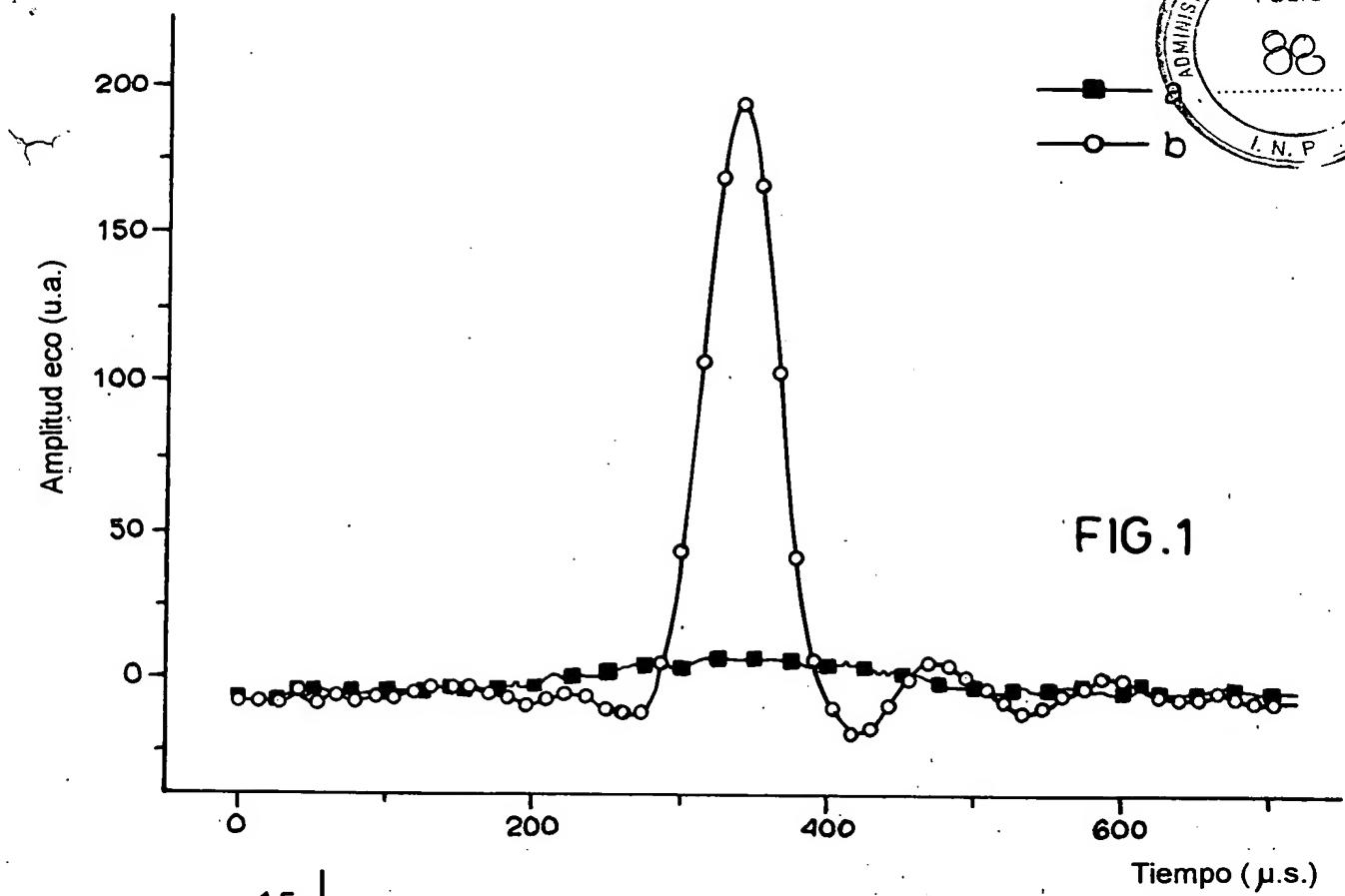
d) encender nuevamente el campo magnético  $H_o$ , una vez finalizada la etapa de digitalización;

e) repetir las etapas b) a d) hasta obtener la relación señal-ruido adecuada para detectar dicho compuesto; y

f) emitir una señal de alarma en el caso de detección positiva o proceder con la detección y/o análisis del siguiente compuesto en el caso de señal negativa.

Más específicamente, el método está relacionado con la detección y/o análisis de compuestos, particularmente explosivos, alcaloides, o lo similar, localizados en diferentes tipos de contenedores, en particular equipajes, envíos postales, o lo similar.

También se divulga un método para la detección y/o análisis de compuestos que presenten, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar, elementos sensores, y una disposición para la detección y/o análisis de compuestos que presenten, simultáneamente, doble resonancia cuadrupolar nuclear o resonancia cuadrupolar nuclear y resonancia magnética nuclear.



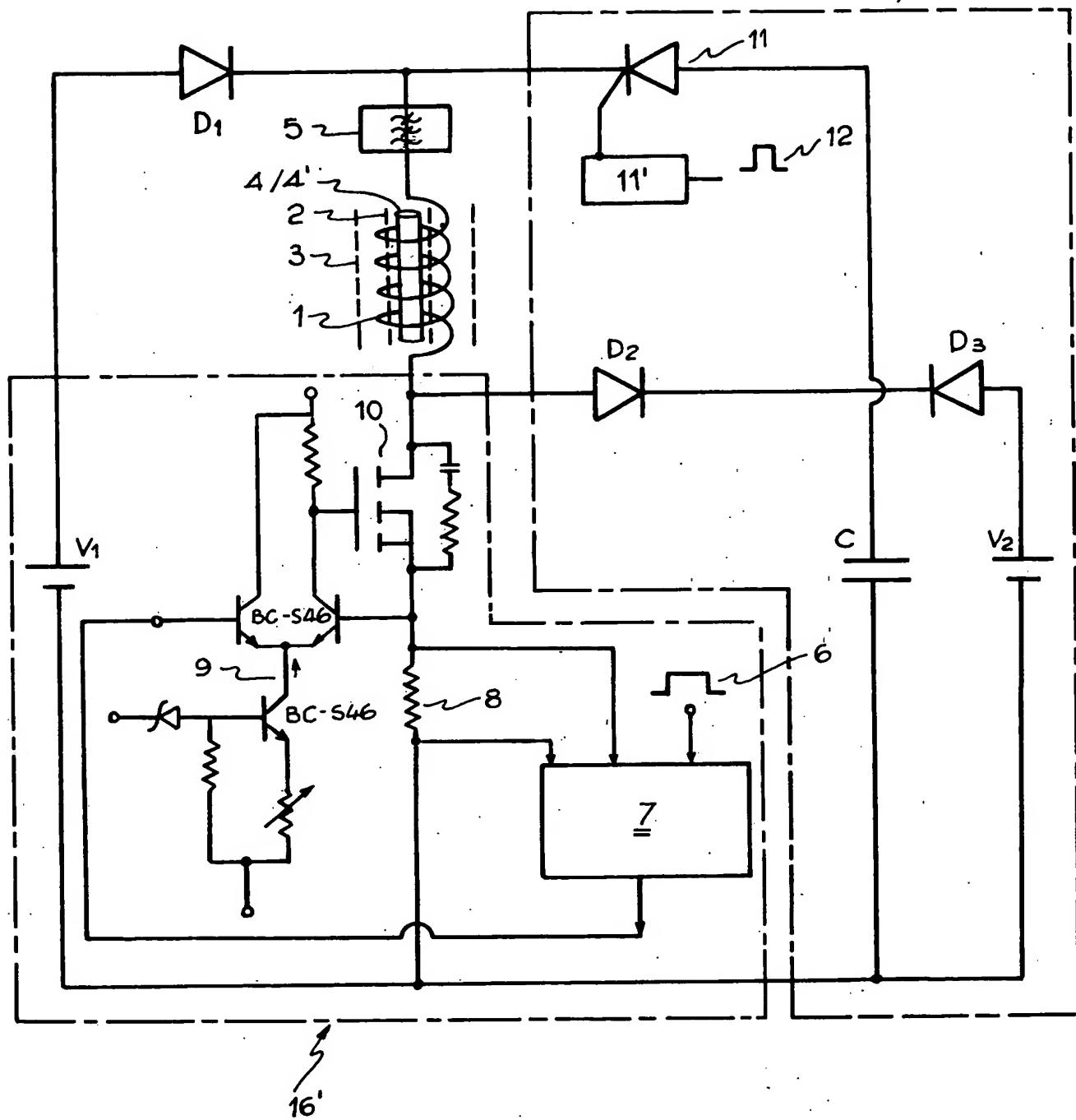
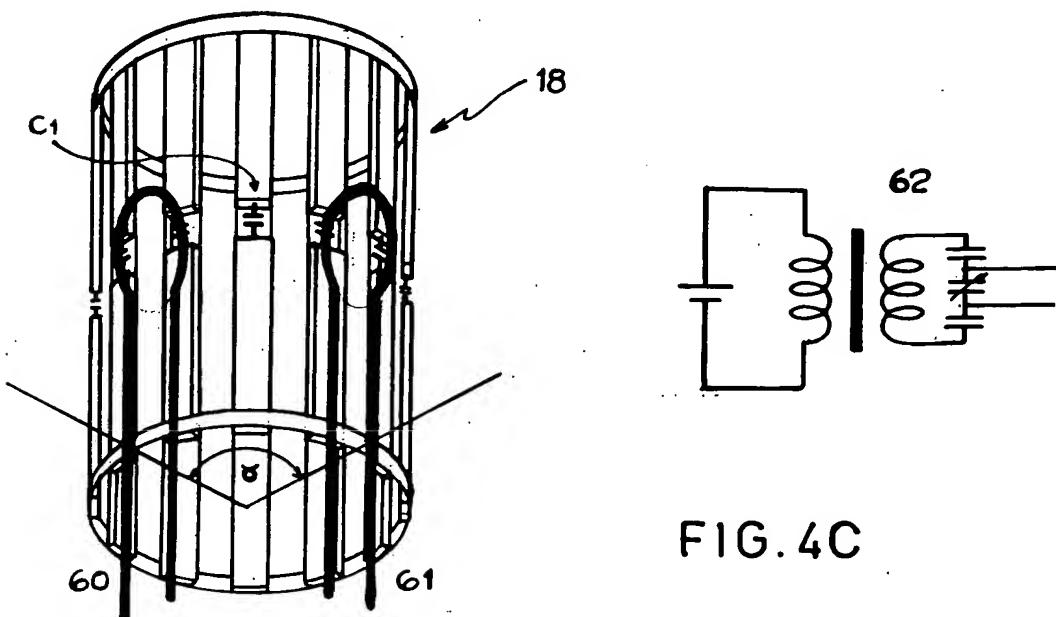
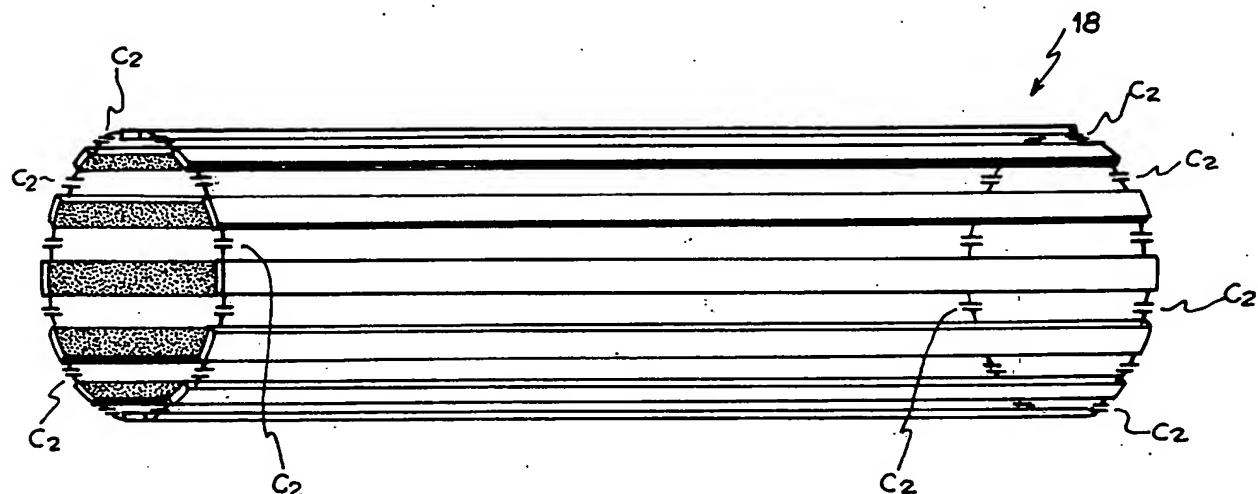
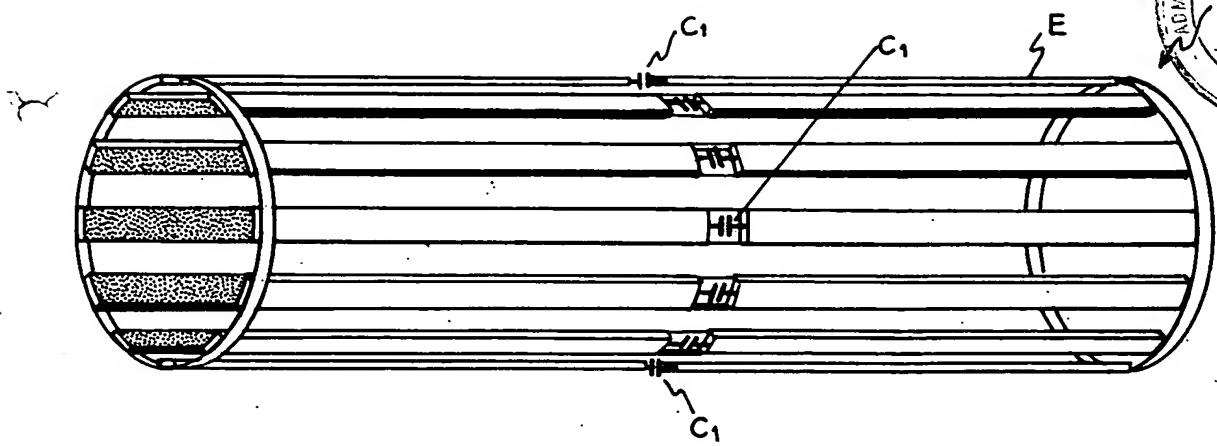


FIG.3



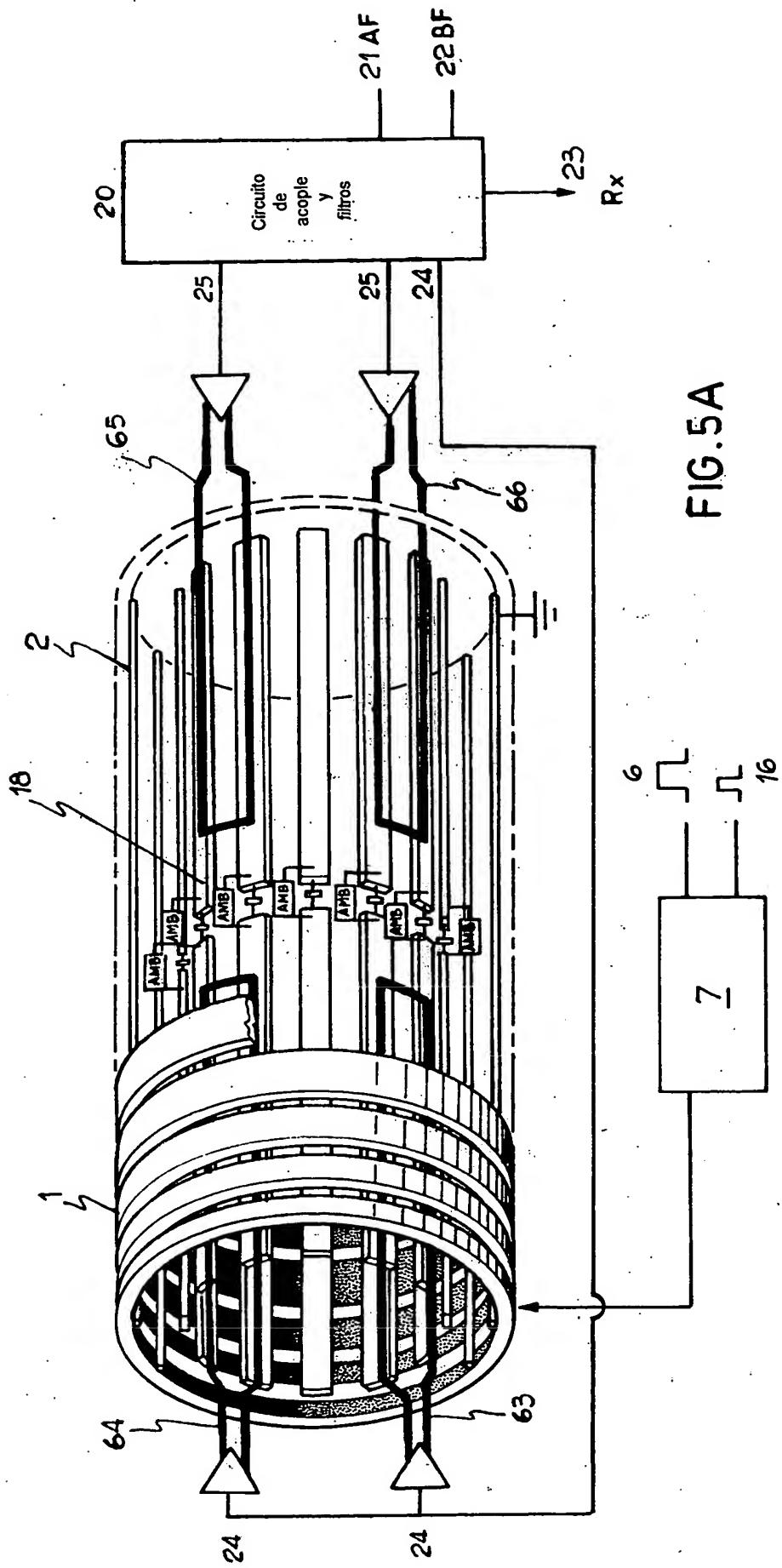
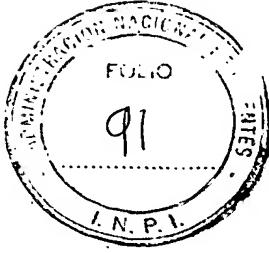


FIG. 5A

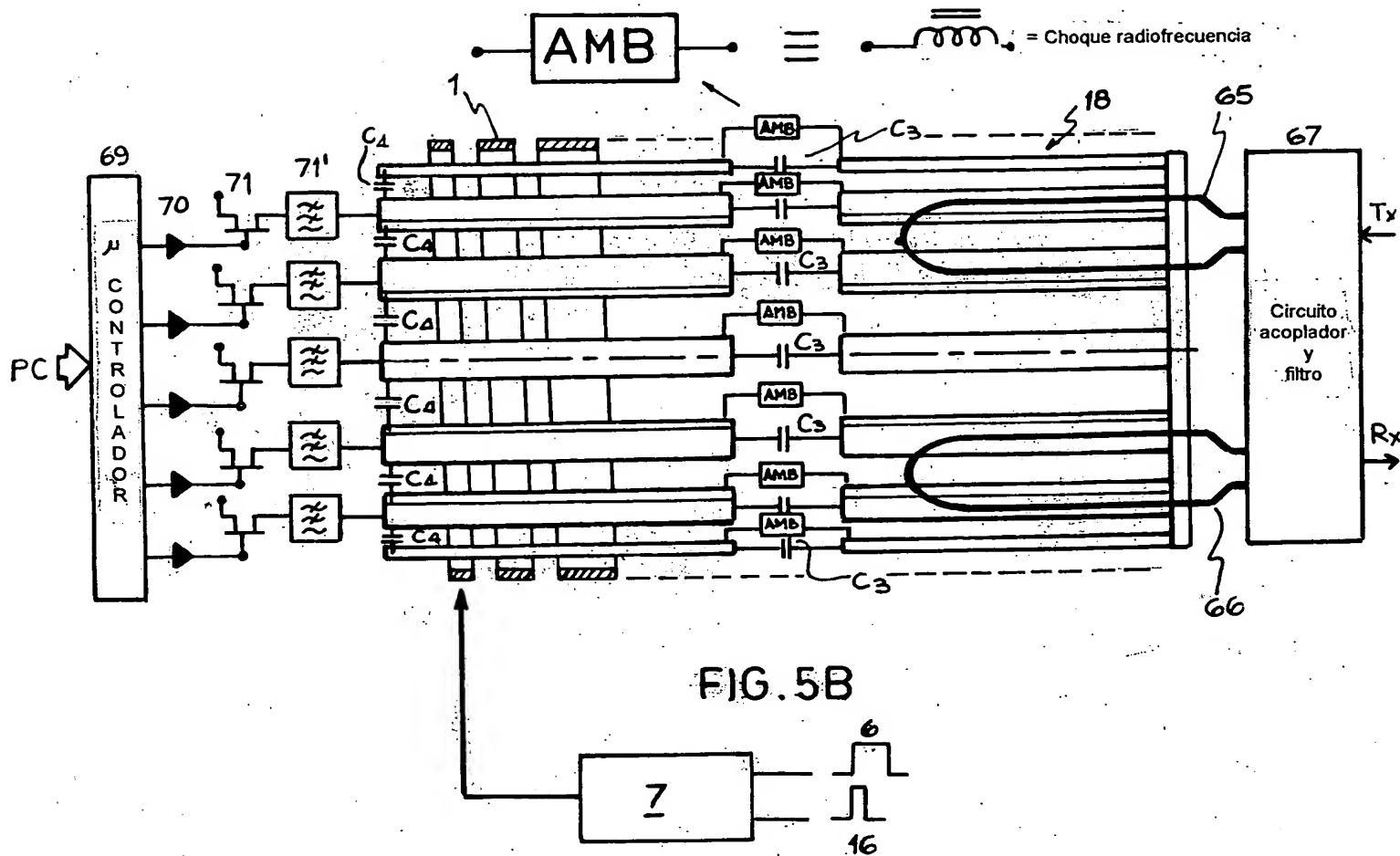
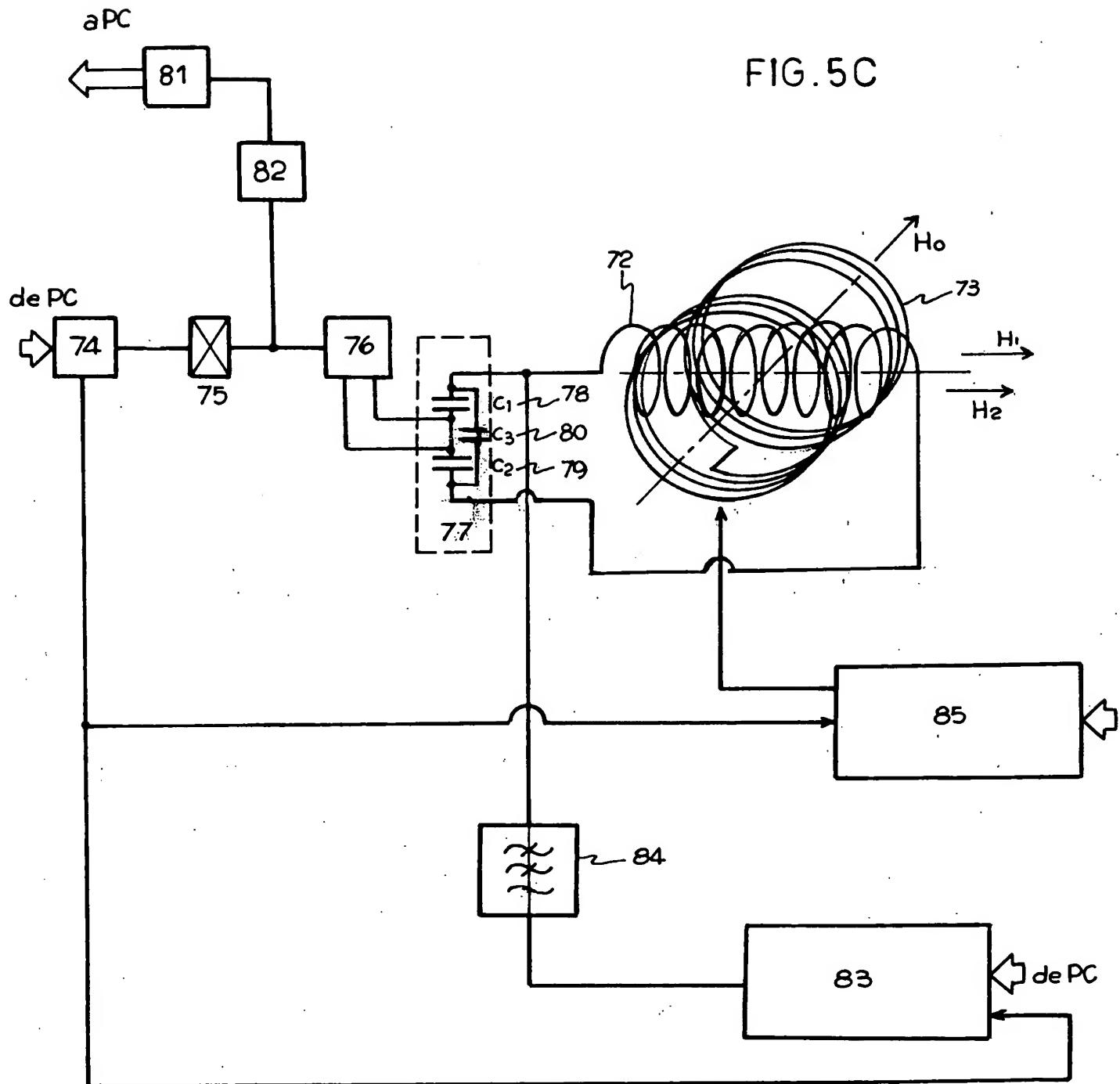




FIG. 5C



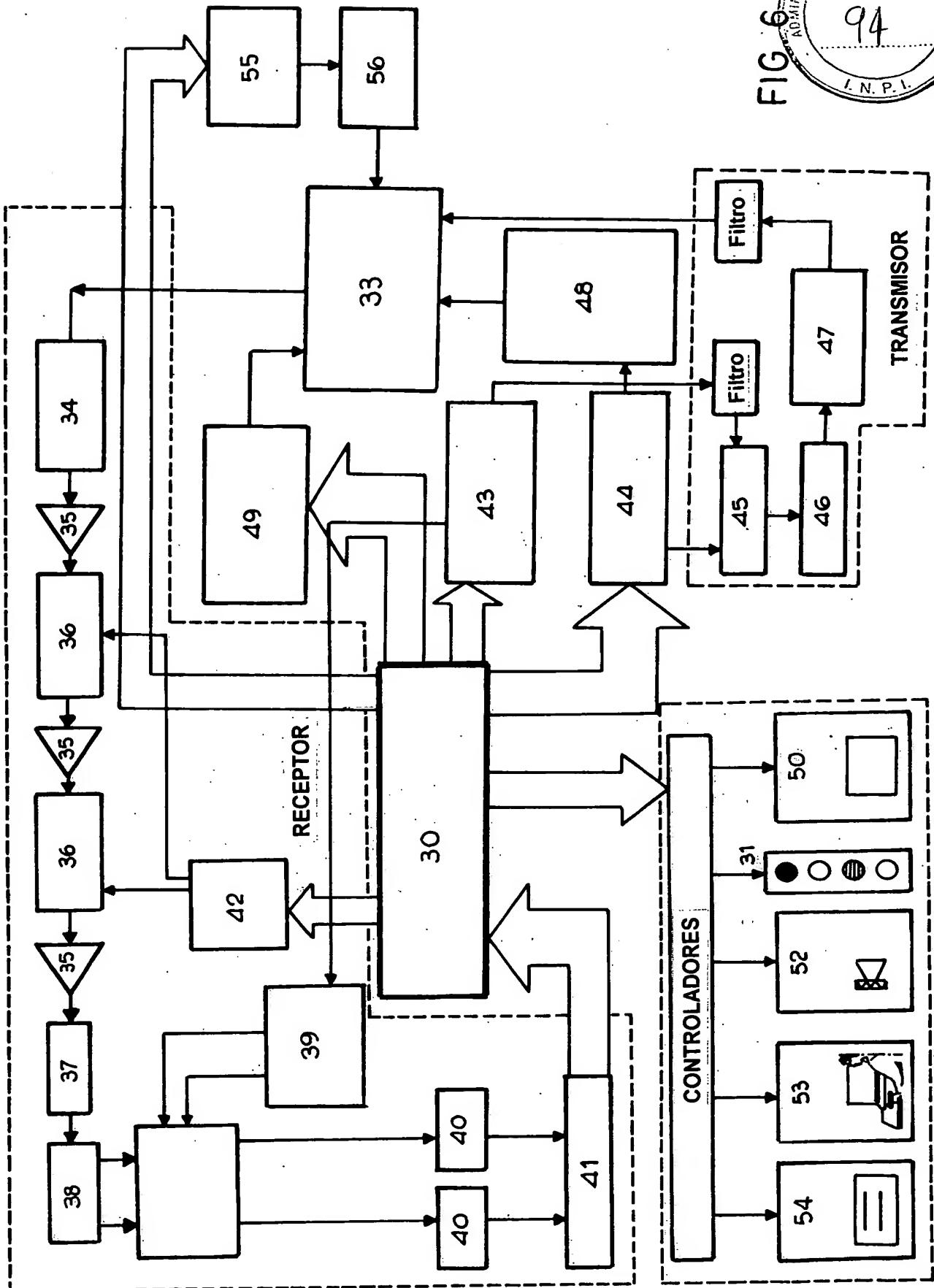




FIG. 7

